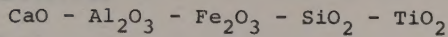


SYNTHESE UND STABILITÄT
VON
TITANGRANDITMISCHKRISTALLEN
IM SYSTEM
 $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$

Eckart Hölzl

1975

SYNTHESE UND STABILITÄT
VON
TITANGRANDITMISCHKRITTALLEN
IM SYSTEM



Inauguraldissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

des Fachbereichs Geowissenschaften

der Ludwig-Maximilians-Universität in München

vorgelegt von

Eckart Hölzl

München 1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. G. Huckenholz

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Jagodzinski

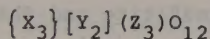
Tag der mündlichen Prüfung: 28.7.1975

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

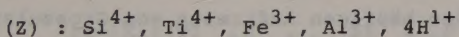
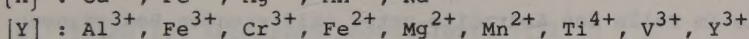
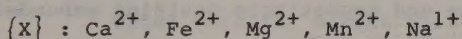
I.	Einführung	1
II.	Ziel der Arbeit	7
III.	Experimentelle Methoden	9
III. 1.	Ausgangsmaterial	9
III. 2.	Apparate	12
IV.	Bestimmung der Mineralphasen	13
V.	Bindende Konoden	24
VI.	Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	28
VI. 1.	Die Konode $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Titangrossular).	28
VI. 2.	Liquidusbeziehungen des Systems $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 -$ $\text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	33
VII.	Das System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	38
VII. 1.	Die Konode $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_{1,58}\text{Ti}_{1,42}\text{O}_{12}$ (Titanandradit)	38
VII. 2.	Granatmischkristalle und Liquidusoberfläche im System Grossular-Andradit-Titanandradit (Hucken- holz, 1969) - Titangrossular	40
VII. 3.	Liquidusbeziehungen im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 -$ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$	44
VIII.	Petrologische Diskussion	46
IX.	Zusammenfassung	55
X.	Anhang	57
XI.	Tabellen	63
XII.	Literaturverzeichnis	93

I EINFÜHRUNG

Minerale der Granatgruppe sind in den Gesteinen der Kruste und des oberen Mantels weit verbreitet. Granate sind Inselsilikate mit hoher Lichtbrechung ($n = 1,6 - 2,1$) und Dichte ($\rho = 3,3 - 4,5 \text{ g/cm}^3$). Sie zählen zur Raumgruppe Ia3d; ihre Gitterkonstante variiert zwischen $11,5 \text{ \AA}$ und $12,7 \text{ \AA}$. Die allgemeine chemische Formel, mit acht Formeleinheiten pro Einheitszelle, lautet für Granat:

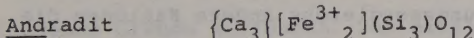
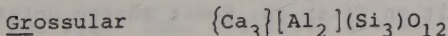
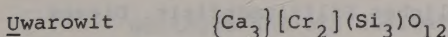
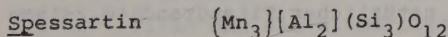
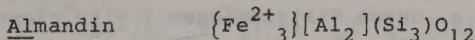
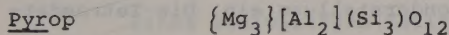


Es bedeuten hier



Die Klammern bezeichnen nach Geller (1967) die Koordinationsplätze der Kationen: $\{X\}$ achtfach mit Sauerstoff koordiniertes Kation, $[Y]$ sechsfach, (Z) vierfach.

Petrogenetisch wichtig sind folgende Granate:



Sie werden in zwei Gruppen aufgeteilt (Winchell, 1957), in die Pyralspit-Gruppe und Ugrandit-Gruppe.

Pyralspit-Granate haben somit stets $[Y] = \text{Al}$; $\{X\}$ variiert

mit Fe^{2+} , Mg^{2+} und Mn^{2+} . Bei den Ugranditgranaten besetzt dagegen nur eine Ionenart achtfach koordinierte Gitterplätze: $\{X\} = \text{Ca}$; die sechsfach koordinierten Plätze werden von Al^{3+} , Cr^{3+} und Fe^{3+} eingenommen.

Von den Ugranditgranaten besitzt Uwarowit mit 1385°C bei 1 atm die höchste Stabilität (Huckenholz & Knittel, 1975), Grossular ist bei 1 atm bis 855°C (Huckenholz et al., 1975) und Andradit bis 1137°C (Huckenholz & Yoder, 1971) stabil. Uwarowitreiche Granate sind auf Grund ihres Chromgehaltes auf bestimmte Ultramafitite und Skarne des erforderlichen Chemismus beschränkt. Grossulare und Andradite sind Ca-reiche metamorphe und magmatische Gesteine gebunden, die im Falle des Andradits unter oxidierenden Bedingungen entstanden sind. Wegen des häufigen Auftretens von Grossular-Andradit-Mischkristallen werden diese Granate als Grandite zusammengefaßt.

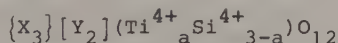
Unter diesen Granditen nehmen die Granate mit hohem Titan-gehalt (Melanite, Schorlomite bzw. Iiaavarite) in kristall-chemischer Hinsicht eine Sonderstellung ein. Die Tetraederplätze im Granat sind i. a. durch Siliziumionen ($\pm 4\text{H}^{+}$ -Ionen) voll besetzt. Die Analysen natürlicher Titangrandite zeigen jedoch häufig ein beträchtliches Siliziumdefizit. Dieses Defizit nimmt mit dem Gehalt an Titan zu. Somit müssen unter Berücksichtigung des Ladungsausgleichs andere Kationen die freien (Z)-Plätze auffüllen; neben Fe^{3+} und Al^{3+} steht dafür Titan zur Verfügung (Virgo & Huckenholz, 1974).

Titan kann in zwei verschiedenen Wertigkeiten auftreten,

als Ti^{3+} und als Ti^{4+} . Dreiwertiges Titan wird vorwiegend in Mineralen extraterrestrischer Herkunft gefunden, es scheint auch in Titangranditen tellurischer Gesteine möglich zu sein (nach einer Analyse eines Titangrandites aus dem San Benito County, USA; Manning, 1967). Unter oxidierenden Bedingungen und in Gegenwart von Fe^{3+} ist das Titan in der Hauptsache jedoch vierwertig.

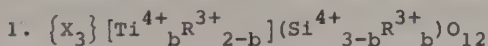
Für den Gitterplatz des Titans bestehen daher folgende Möglichkeiten:

A. Titan ist vierfach koordiniert: (Ti^{4+})

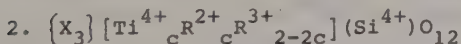


Titan vertritt direkt Silizium

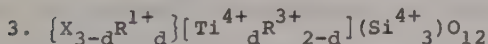
B. Titan ist sechsfach koordiniert: $[Ti^{4+}]$



Titan ersetzt ein dreiwertiges Kation, das dreiwertige Kation füllt die Tetraederlücken auf.



Titan ersetzt ein dreiwertiges Kation, der Einbau eines zweiwertigen Kations gleicht die Ladung aus.



Titan und ein einwertiges Kation ersetzen ein dreiwertiges und ein zweiwertiges Kation.

Für vier- bzw. sechsfach koordiniertes Ti^{4+} lassen sich folgende Gründe aufführen. Das einzige Mineral, in dem Titan ausschließlich als (Ti^{4+}) vorkommt, ist das Bariumorthotitanat Ba_2TiO_4 . In anderen Titanmineralen ist es höher koordiniert, so z. B. fünffach in Fresnoit Ba_2TiSiO_8 .

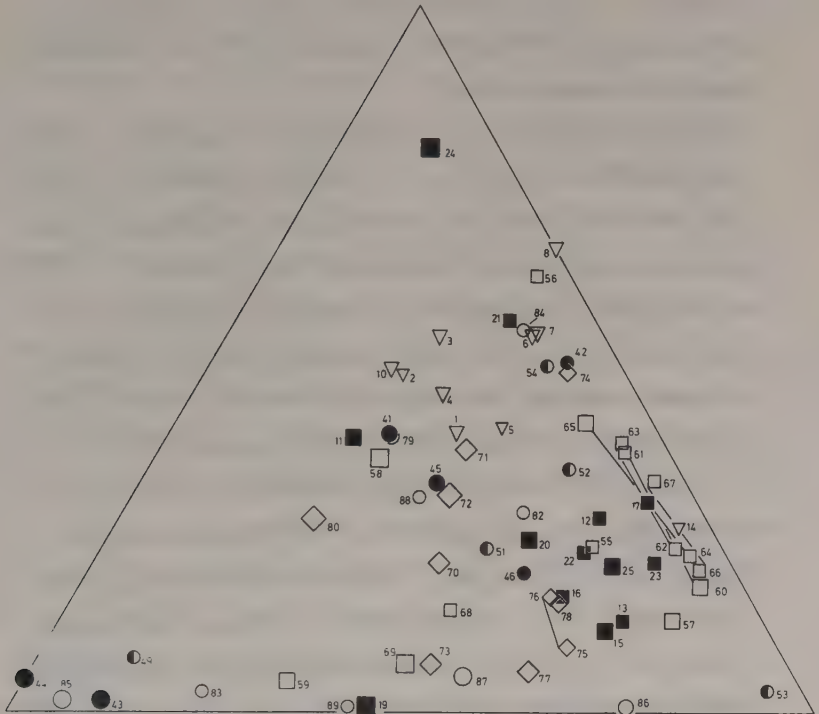
Meistens jedoch bevorzugt Titan sechsfache Koordination (Oktaederplätze), wie in Spinellen der Zusammensetzung M_2TiO_4 mit $M = Mg^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}$ und Zn^{2+} .

Für Titan auf Tetraederplätzen in Titangranditen sprachen sich aus: allein auf Grund der chemischen Analyse Kunitz (1936), ebenso Deer et al. (1963). Howie & Woolley (1968) und Huckenholz (1969) kamen zu der Auffassung, daß Titan primär vor Al^{3+} und Fe^{3+} die freien Tetraederplätze besetzt.

Auf Grund synthetischer Arbeiten vermuten Espinosa (1964), Ito & Frondel (1967) und Geller (1967), daß Titan bevorzugt [Y]-Plätze und nur in geringem Maße (Z)-Plätze einnimmt. Dowty (1970) schließt anhand von Mößbauer-Absorptionsspektren natürlicher Titangrandite auf diesselbe Verteilung.

Virgo & Huckenholz (1974) untersuchten synthetische Titangranate der Reihe $Ca_3Fe^{3+}_2Si_3O_{12}$ (Andradit) - $Ca_3Fe^{3+}_2Ti_3O_{12}$ (Titanandradit) ebenfalls mit Hilfe von Mößbauer-Absorptionsspektren. Sie bewiesen, daß Fe^{3+} neben [Y]-Plätzen auch (Z)-Plätze einnimmt; der Betrag an (Fe^{3+}) entspricht nahezu den gesamten freien (Z)-Plätzen. Sie folgern auf Grund der Mischreihe, daß sich das Titan sowohl auf die restlichen freien Tetraederplätze (maximal 17 % des Gesamt Titans) als auch auf die freigewordenen Oktaederplätze verteilt. Somit ist der Hauptteil des Titans (mehr als 83 %) in diesen Granaten sechsfach koordiniert. Die weiteren oben genannten Substitutionsmöglichkeiten

Titangranat

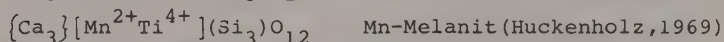
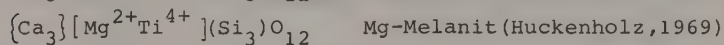
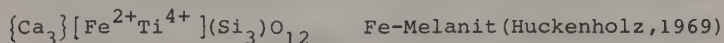


Grossular

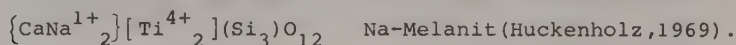
Andradit

Abb 1 . Analysen natürlicher Titangranate im System Andradit-Grossular-Titangranat. Berechnung nach Huckenholz (1969). Als Titangranat sind die Komponenten Melanit, Na^+ , Mg^{2+} , und Fe^{2+} -Melanit zusammengefaßt. Der Gehalt (Summe) an Hydrogrossular-, Khoharit-, Skiagit- und Spessartin-Komponente wird durch die Größe der Symbole (bis 5%, bis 10% und über 10% am Gesamtanteil) ausgedrückt. Die Granate entstammen folgenden Paragenesen: Pegmatit (Dreieck); Alkali-Syenit (Quadrat); Phonolith (auf der Spitze stehendes Quadrat); Ijolith (ausgefülltes Quadrat); Marmor bzw. Skarn oder Kalksilikat (ausgefüllter Kreis); Ultrabazit (halb ausgefüllter Kreis). Granat aus seltener Paragenese bzw. Analyse ohne Angabe des Gesteins (offener Kreis). Die Linien verbinden Analysen von Kern- und Rand-Zone eines Granates. Nummern: Tab. 10 .

(B. 2. + 3.) wurden noch nicht genauer untersucht. Theoretisch erhält man beim Ersatz zweier dreiwertiger Kationen durch Ti^{4+} und ein zweiwertiges Kation Granate folgender Zusammensetzung:



Legt man die effektiven Ionenradien von Shannon & Prewitt (1968) zu Grunde, so liegen die mittleren Radien der [Y]- und (Z) Ionen dieser Granate innerhalb des Feldes stabiler Silikatgranate (Novak & Gibbs, 1971). Auch eine Substitution von drei- und zweiwertigen Kationen durch Ti^{4+} und ein einwertiges Kation erscheint möglich, so z. B. in einem Granat der Zusammensetzung:



Huckenholz (1969) konnte zeigen, daß die natürlichen Titangrandite in erster Näherung Andradit-Titanandradit-Mischkristalle sind. Eine Inspektion der Analysen natürlicher titanreicher Grandite zeigt daneben, daß diese Granate mehr oder weniger Grossularkomponente enthalten (Abb. 1). Die Summe der restlichen Komponenten Hydrogrossular ($Ca_3Al_2(4H^+)_3O_{12}$), Khoharit ($Mg_3Fe^{3+}_2Si_3O_{12}$), Skiagit ($Fe^{2+}_3Fe^{3+}_2Si_3O_{12}$) und Spessartin ($Mn_3Al_2Si_3O_{12}$) beträgt dabei in der Mehrzahl der Analysen weniger als 10 %.

II. Z I E L D E R A R B E I T

P-T-Daten und physikalische Parameter von Granatmischkristallen der Reihe Andradit - Titanandradit im System CaSiO_3 - CaTiO_3 - Fe_2O_3 liegen vor (Huckenholz, 1969; Virgo & Huckenholz, 1974). Wie bereits ausgeführt, enthalten die natürlichen Titangrandite ihren Analysen nach stets etwas Grossularkomponente; in manchen Fällen übersteigt dieser Anteil sogar den an Andraditkomponente.

Um die Kenntnisse über die Titangranate zu erweitern, wurde daher in vorliegender Arbeit die Aufnahme von Titan in aluminiumhaltige Grandite untersucht. Ausgehend vom reinen Al-Grandit Grossular wird entlang der Reihe $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Titangrossular) Silizium in der Mischung durch Titan ersetzt; der Gehalt an Ca^{2+} und Al^{3+} bleibt konstant.

Entlang der Konode $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_{1,58}\text{Ti}_{1,42}\text{O}_{12}$ (Andradit₅₀Titanandradit₅₀; im Folgenden als Titanandradit bezeichnet im Gegensatz zu $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ = Titanandradit(Huckenholz,1969)) ändert sich das Verhältnis sowohl von Si^{4+} zu Ti^{4+} als auch von Al^{3+} zu Fe^{3+} .

Die Untersuchungen wurden somit in der Fläche Grossular - Andradit - Titanandradit(Huckenholz,1969) - Titangrossular innerhalb des Systems CaSiO_3 - CaTiO_3 - Al_2O_3 - Fe_2O_3 durchgeführt (Abb. 2). Von dieser Fläche ist neben der Konode Andradit - Titanandradit(Huckenholz,1969) die Konode Grossular - Andradit untersucht (Huckenholz et

III. EXPERIMENTELLE METHODEN

III. 1. Ausgangsmaterial

Die experimentellen Untersuchungen wurden entlang der Konode Grossular - Titangrossular an 12 Zusammensetzungen, entlang der Konode Grossular - Titanandradit an 11 Zusammensetzungen vorgenommen (Abb. 3). Die Abstände der Ausgangszusammensetzungen betragen 5 bzw. 10 Gew.%. Sie wurden anhand der Atomgewichte der American Chemical Society von 1929 berechnet, die Endglieder sind in Tab. 1 aufgeführt.

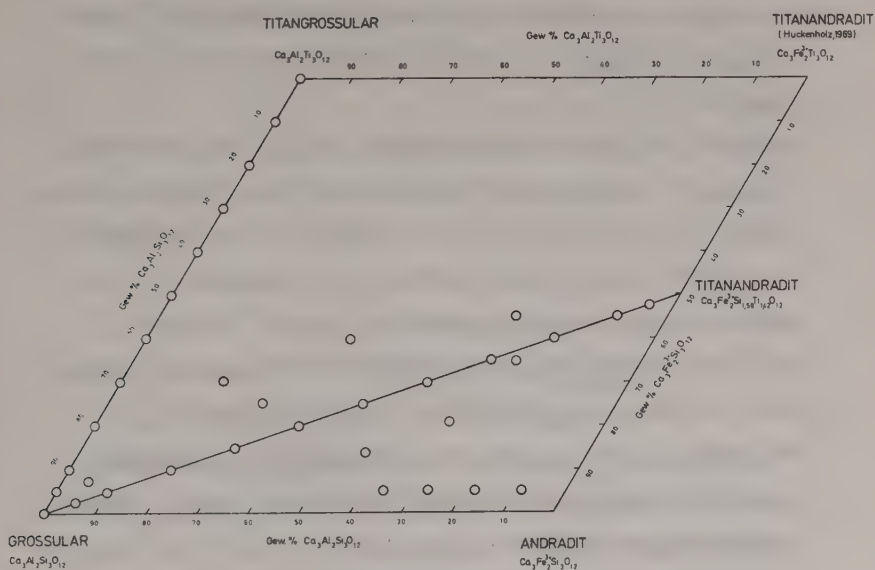


Abb. 3 . Fläche Grossular - Andradit - Titanandradit(Huckenholz,1969) - Titangrossular des Systems $\text{CaSiO}_3 - \text{CaTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (vgl. Abb.2).
Kreise = Ausgangszusammensetzungen dieser Untersuchung entlang der Konoden Grossular - Titangrossular und Grossular - Titanandradit sowie innerhalb der Fläche.

Folgende Chemikalien wurden verwendet:

CaCO_3 für CaO von E. Merck, Darmstadt (p. A. 99,99%)

Al_2O_3 von Koch-Lights Lab. Ltd., Colnbrok, Buchs,
England (99,999%)

Fe_2O_3 von E. Merck (p. A. 99,99%)

SiO_2 1. als "Suprasil"-Quarzglas von W.C. Heraeus,
Hanau (ca 99,99%)

2. von Koch-Lights Lab. Ltd.

TiO_2 von E. Merck (chemisch rein)

Die Herstellung des Glases oder Sintergemisches und das Auskristallisieren eines Teil des Glases bei 1050°C und 1 atm erfolgte nach allgemein üblichen Methoden (siehe Schairer, 1959).

Weitere acht Zusammensetzungen in der Fläche Grossular - Andradit - Titanandradit (Huckenholz, 1969) - Titangrossular wurden für die experimentellen Untersuchungen hergestellt. Dazu wurden Ausgangszusammensetzungen entlang der unter suchten Konoden geeignet gemischt und bei $1450-1500^\circ\text{C}$ und 1 atm geschmolzen. Die Versuchsergebnisse der Zusammensetzungen $\text{Gro}_9\text{Andr}_{81}\text{Ti-Andr}_{10}$, $\text{Gro}_{18}\text{Andr}_{72}\text{Ti-Andr}_{10}$, $\text{Gro}_{27}\text{Andr}_{63}\text{Ti-Andr}_{10}$ und $\text{Gro}_{36}\text{Andr}_{54}\text{Ti-Andr}_{10}$ wurden von Lindhuber & Snethlage (unveröffentlichte Daten) freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Zur Bestimmung der Reaktion $\text{Grossular} \rightleftharpoons \text{An} + \text{Geh} + \text{Wo}$ kamen zusätzlich natürlicher und synthetischer Grossular zur Verwendung:

- a) Natürlicher Grossular, Bowling Alley Point, New South Wales, Australien. Ein Grossular dieses Vorkommens wurde von Smith (1923) analysiert: SiO_2 39,96 Gew.%; Al_2O_3 23,21; Fe_2O_3 0,68; FeO 0,95; MnO Spuren; MgO 0,53; CaO 35,04; $\Sigma = 100,37$. Der Granat ist identisch mit dem Ausgangsmaterial von Boettcher (1970) und wurde von ihm freundlicherweise Herrn Prof. Huckenholz zur Verfügung gestellt.
- b) Der synthetische Grossular wurde bei 850°C und 1 kbar in 7 Tagen aus Glas kristallisiert.

Die Zerfallsprodukte von Grossular, An+Geh+Wo, wurden durch Auskristallisieren von Glas mit Grossularzusammensetzung bei 1050°C / 1 atm und 30 Tagen Dauer synthetisiert.

Glas, synthetischer und natürlicher Grossular und das Kristallinat An+Geh+Wo diente zur Herstellung folgender Mischungen:

9 Teile		1 Teil
Glas	+	An+Geh+Wo
An+Geh+Wo	+	Grossular _{synth}
Grossular _{synth}	+	An+Geh+Wo

Innerhalb dieser Mischungen läßt sich das jeweilige Wachstum eines Reaktionsteilnehmers auf Kosten des anderen feststellen (Intensitätsvergleich nach Diffraktometermessung). Die Einstellung eines vollständigen Reaktionsgleichgewichtes ist somit nicht erforderlich; es genügt, die Richtung der Reaktion festzustellen:

Grossular $\leftarrow$ An+Geh+Wo bzw. Grossular $\rightarrow$ An+Geh+Wo.

Die Anwesenheit der verschiedenen Reaktionspartner verringert zudem die Gefahr, daß das Versuchsergebnis ein metastabiles Gleichgewicht enthält.

III. 2. Apparate

Die Versuche wurden auf zwei verschiedene Weisen durchgeführt:

1. unter atmosphärischem Druck (anhydrisch)
2. unter verschiedenen Drucken mit $P_{H_2O} = P_{gesamt}$ (hydrisch).

Die anhydrischen Experimente erfolgten nach der Abschreckungsmethode (= "quenching method") (Rankin & Wright, 1915; Schairer, 1959). Die Anordnung der Öfen, ihre Temperaturregelung und die Versuchsdurchführung sind bei Lindhuber (1971) beschrieben. Als Eichsubstanz diente Gold (Au; Smp.: 1062,6) und Diopsid ($CaMgSi_2O_6$, Smp.: 1391,5°C). Die Meßgenauigkeit beträgt innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs $\pm 1^\circ C$. Temperaturabweichungen wurden durch häufiges Kontrollieren gering gehalten.

Die Versuche unter hydrischen Bedingungen wurden in Tuttle-Bomben (= "cold seal" - Bomben; siehe Tuttle, 1948, und Luth & Tuttle, 1963) durchgeführt. Die Versuchsanordnung ist bei Linhuber (1971) beschrieben. Temperaturen oberhalb 900°C wurden mit Pt-Pt/Rh-Thermoelementen der Firma Phillips gemessen. Der Temperaturmeßfehler beträgt $\pm 3^\circ C$, der Druck läßt sich bis auf

± 30 bar ablesen. Bis 850°C wurde Gold wegen seiner geringen H-Ionendurchlässigkeit als Probenbehälter verwendet; oberhalb 850°C kam Platin auf Grund der besseren mechanischen Eigenschaften zur Anwendung.

Bei eisenhaltigen Proben wurde PtO_2 beigelegt: Einwaageverhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{PtO}_2 : \text{Probensubstanz} \approx 1 : (1 \text{ bis } 2) : (2 \text{ bis } 6)$. PtO_2 reagiert bei $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$ und 1 atm zu $\text{Pt} + \text{O}_2$. Durch die Zugabe von PtO_2 in dem angegebenen Verhältnis sollte ein O_2 - Überschuß gesichert werden, der alles Eisen während des Versuchs in dreiwertigem Zustand hält.

IV. BESTIMMUNG DER MINERALPHASEN

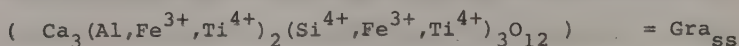
Die Bestimmung der Reaktionsprodukte erfolgte mit Hilfe von Polarisationsmikroskop und Röntgendiffraktometer.

Im Subsolidusbereich sind die Phasengemenge sehr fein verwachsen; eine Unterscheidung war häufig nur anhand von Diffraktometeraufnahmen möglich. Die Zuordnung der einzelnen Reflexe geschah durch Vergleich mit den Werten der ASTM-Kartei, bzw. durch Vergleich mit Aufnahmen bekannter Minerale und Mineralgemenge.

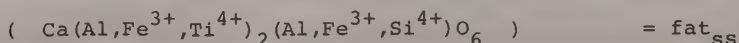
Die Eigengestalt der Minerale trat in Koexistenz mit Schmelze stärker hervor. So konnte i. allg. die Neubildung oder das Verschwinden von Liquidusphasen auch bei geringen Mengen erkannt werden.

Insgesamt wurden folgende Phasen festgestellt:

Granatmischkristalle unterschiedlicher Zusammensetzung



Ferrifassait-Mischkristalle untersch. Zusammensetzung



Wollastonit / Pseudowollastonit (CaSiO_3) = Wo/Pwo

Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) = Geh

Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) = An

Hibonit oder β -Corund ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) = CA_6

Corund (Al_2O_3) = Cor

Perowskit (CaTiO_3) = Pv

Schmelze unterschiedlicher Zusammensetzung = L

Granatmischkristalle treten unter Subsolidusbedingungen stark verwachsen auf. Kristallisation aus Schmelze erhöht die Ausbildung ihrer Eigengestalt. Von Perowskit unterscheidet sich der Granatmischkristall durch größeren Durchmesser und Kantenreichtum, von den anderen Phasen durch Anisotropie, hohe Lichtbrechung und durch seine Eigenfarbe. Diese ändert sich entsprechend dem Einbau von Titanandradit-Komponente; sie nimmt von einem blassen Gelb zu einem tiefen Braun zu. Die Mischkristalle der Reihe Grossular - Titan-grossular behalten ihre blaßgelbe Farbe ungeachtet der Änderung des Titangehaltes bei.

Gitterkonstante und Lichtbrechung (die Methoden zur Bestimmung sind im Anhang, X. 1. bzw. X. 2. beschrieben) von Grossular wurden neu bestimmt. Zur Verwendung kam auch Material, das von Huckenholz (Yearbook, 1973) synthetisiert

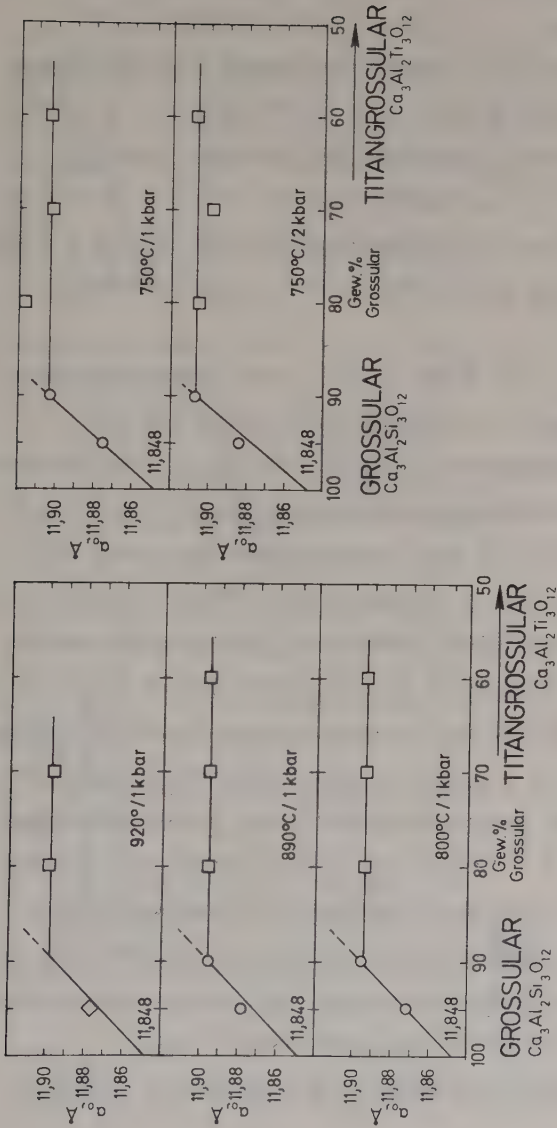


Abb. 4 . Gitterkonstanten von Granatmischkristallen entlang der Konode $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Titanogrossular), synthetisiert unter edn angegebenen Bedingungen (siehe auch Tab. 8). Phasenassoziationen: Gra_{ss} = Kreis; Gra_{ss} + An + Geh + Pv = Quadrat; Gra_{ss} + An + Geh + Wo = auf der Spitze stehendes Quadrat. Abkürzungen: Tab. 1.

wurde . Grossular besitzt auf Grund dieser Messungen eine Gitterkonstante von $a_0 = 11,848 \pm 0,003 \text{ \AA}$ und eine Lichtbrechung von $n = 1,732 \pm 0,002$ (Huckenholz et al., 1975). Die Werte liegen nahe denen, die von Skinner (1956) angegeben werden: $a_0 = 11,851 \text{ \AA}$ und $n = 1,734$. Eine Neubestimmung an Material des gleichen Versuchs (970°C ; 9 kbar; freundlicherweise von Dr. H.S. Yoder, Jr., überlassen) ergab eine Gitterkonstante von $11,845 \pm 0,003 \text{ \AA}$; die Lichtbrechung konnte mit $1,733 \pm 0,002$ bestätigt werden.

Yoder (1950), Roy & Roy (1957) und andere berichten bei der Synthese von Grossular über Einbau von OH als Hydrogrossularkomponente ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(4\text{H}^+)_3\text{O}_{12}$). Hydrogrossular besitzt eine Gitterkonstante von $a_0 = 12,573 \text{ \AA}$ (Weiss & Grandjean, 1964) und eine Lichtbrechung von $n = 1,613$ (Flint et al., 1941); Aufnahme von 1 Gew.% Hydrogrossularkomponente in Grossular erhöht somit die Gitterkonstante um $0,007 \text{ \AA}$ und erniedrigt die Lichtbrechung um $0,001$. Ein Vergleich mit anhydrisch synthetisiertem Grossular (Huckenholz et al., 1975) zeigt, daß der hydrisch synthetisierte Grossular dieser Untersuchung auf Grund seiner Gitterkonstanten (Tab. 3) weniger als 1 Gew.% Hydrogrossularkomponente enthält; auf Grund seiner Lichtbrechung können ca. 3 Gew.% Hydrogrossular eingebaut sein. Diese mögliche geringe Aufnahme von Hydrogrossular schließt eine bedeutende Änderung der Grossularstabilität aus.

Entlang der Konode Grossular - Titangrossular nimmt die

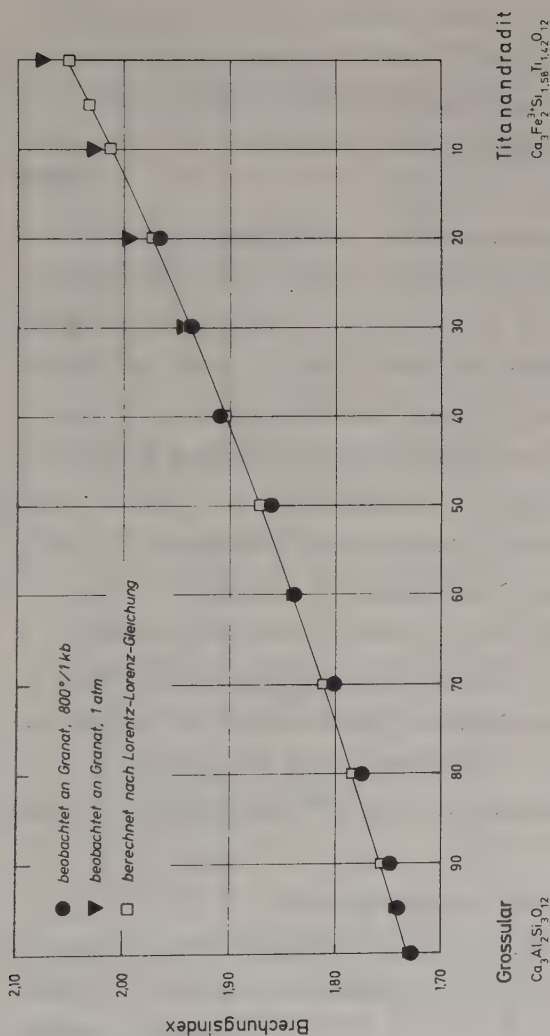


Abb. 5. Lichtbrechung von Granatmischkristallen entlang der Konode Grossular - Titanandradit (Tab. 9). Quadrate = Lichtbrechung, berechnet mit Hilfe der Lorenz-Lorentz-Gleichung (ionare Refraktivitäten nach McConnell, 1974, und Virgo & Huckenholz, 1974). Ausgefüllte Kreise = Lichtbrechung, gemessen an hydrisch synthetisiertem Granat (800°C/1 kbar). Offene Kreise = Lichtbrechung, gemessen an anhydrisch synthetisiertem Granat.

Lichtbrechung des Granatmischkristalles um 0,021 innerhalb der Mischkristallreihe zu (Tab. 6). Die Gitterkonstante steigt in diesem Bereich von Grossular₁₀₀ bis Gro₉₀Ti-Gro₁₀ um 0,040 Å (Tab. 5). Damit konnte die Zusammensetzung des Granatgrenzmischkristalles durch Gitterkonstantenmessung in der Assoziation Gra_{ss}+An+Geh+Pv ermittelt werden (Abb. 4).

Entlang der Konode Grossular - Titanandradit erhöht sich die Lichtbrechung von Granat um 0,345 von 1,732 (Huckenholz et al., 1975) auf $n = 2,077$ (Virgo & Huckenholz, 1974). Nach Abb. 5 stimmen die Werte, die mit Hilfe des Phasenkontrastverfahrens an Granat gemessen wurden, mit den Werten, die nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung berechnet wurden, bis zu mittleren Titangehalten gut überein (siehe Tab. 9). Bei höheren Titangehalten differieren jedoch nicht nur gemessene und berechnete (Lorentz-Lorenz-Gleichung) Lichtbrechung, sondern auch die gemessene Lichtbrechung von Granaten, die bei gleicher Zusammensetzung unter verschiedenen Temperaturen und Drucken synthetisiert wurden. Als Gründe lassen sich anführen:

der große Fehlerbereich der Ti^{4+} -Refraktivität (siehe

Kap. X. 2.

unterschiedlicher Strukturzustand

Abhängigkeit der ionaren Refraktivität vom Gitterplatz

Erniedrigung der Lichtbrechung durch Einbau von Hydrogranatkomponente.

Die Gitterkonstante erhöht sich entlang der Konode

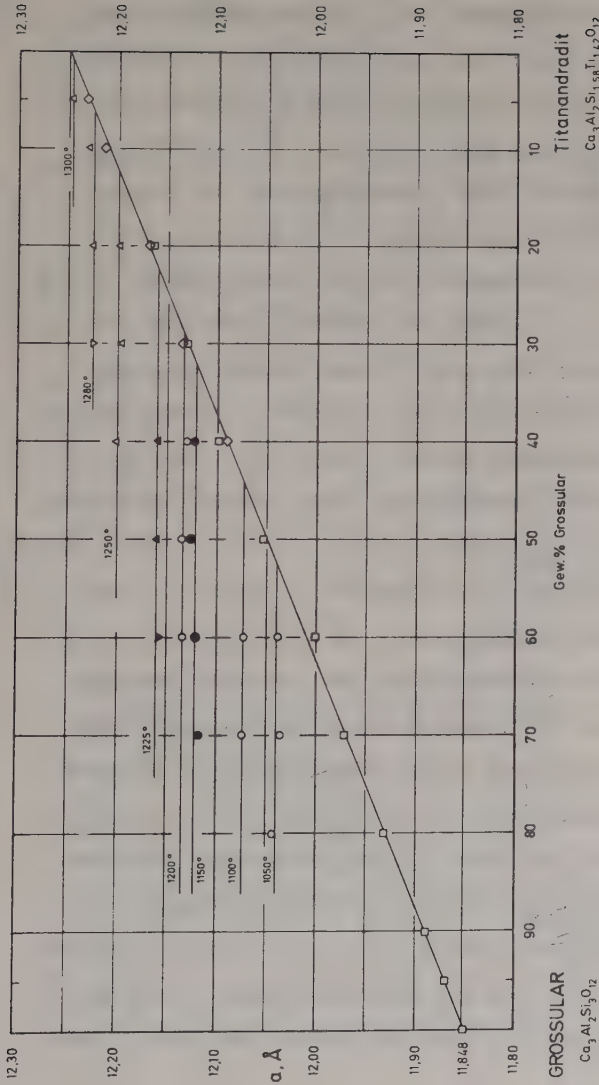


Abb. 6 . Gitterkonstanten von Granatmischkristallen entlang der Konode Grossular - Titanandradit (siehe Tab. 8). Phasenassoziationen: Gra_{ss} (synthetisiert bei 800°C und 1 kbar) = Quadrat; Gra_{ss} (synthetisiert bei 1 atm) = auf der Spitze stehendes Quadrat; $\text{Gra}_{ss} + \text{An} + \text{Geh} + \text{Wo} + \text{fat}_{ss}$ = offener Kreis; $\text{Gra}_{ss} + \text{An} + \text{Geh} + \text{Pwo} + \text{fat}_{ss}$ = ausgefüllter Kreis; $\text{Gra}_{ss} + \text{Geh} + \text{Pwo} + \text{fat}_{ss}$ = offenes Sechseck; $\text{Gra}_{ss} + \text{Geh} + \text{fat}_{ss}$ = ausgefülltes und auf der Spitze stehendes Dreieck; $\text{Gra}_{ss} + \text{Geh} + \text{L}$ = ausgefülltes und auf der Kante stehendes Dreieck; $\text{Gra}_{ss} + \text{L}$ = offenes Dreieck; $\text{Gra}_{ss} + \text{Pv} + \text{L}$ = auf der Spitze stehendes, offenes Dreieck. Abkürzungen siehe Tab. 1 und Kap. IV .

Grossular - Titanandradit von 11,848 Å auf 12,238 Å bei 1280°C bzw. 12,245 Å bei 1300°C (beide Werte: Huckenholz, 1969). Bei einer annähernd linearen Zunahme entspricht dies einem Anwachsen der Gitterkonstante um ca. 0,04 Å bei Einbau von 10 Gew.% Titanandradit. Außer den Messungen an Granatmischkristallen des Einphasengebietes wurden auch Gitterkonstanten von Granat der Mehrphasenassoziationen bestimmt. Die Zusammensetzung des jeweiligen Grenzmischkristalles läßt sich im Gegensatz zur Konode Grossular - Titangrossular aus diesen Werten allein nicht ermitteln. Das System ist quinäer (siehe Kap. VII), die Zusammensetzung kann daher in der Fläche Grossular - Andradit - Titanandradit (Huckenholz, 1969) - Titangrossular variieren. Der Chemismus dieser Granate läßt sich auch durch Messung ihrer Lichtbrechung nicht genauer bestimmen. Wie Abb. 7 zeigt, schneiden sich die Kurven gleicher Lichtbrechung und gleicher Gitterkonstante in spitzem Winkel. Berücksichtigt man den Meßfehler, so lassen sich erst Änderungen in der Zusammensetzung von mehreren Gewichtsprozenten feststellen. Einer Änderung im Granatchemismus von 1 Gew.% parallel der Konode entspricht eine Änderung der Gitterkonstante von ca. 0,004 Å bzw. eine Änderung der Lichtbrechung von ca. 0,003 - 0,004. Messungen an Granat der Assoziation $\text{Gr}_{\text{ss}} + \text{L}$ (Ausgangszusammensetzung: $\text{Gr}_{30}\text{Ti-Andr}_{70}$; $a_0 = 12,196 \text{ Å}$ und $n = 2,010$ bei 1250°C und 1 atm) zeigen, daß sich der gemessene Granat nicht bedeutend von der Konode entfernen dürfte; nach Abb. 7 ent-

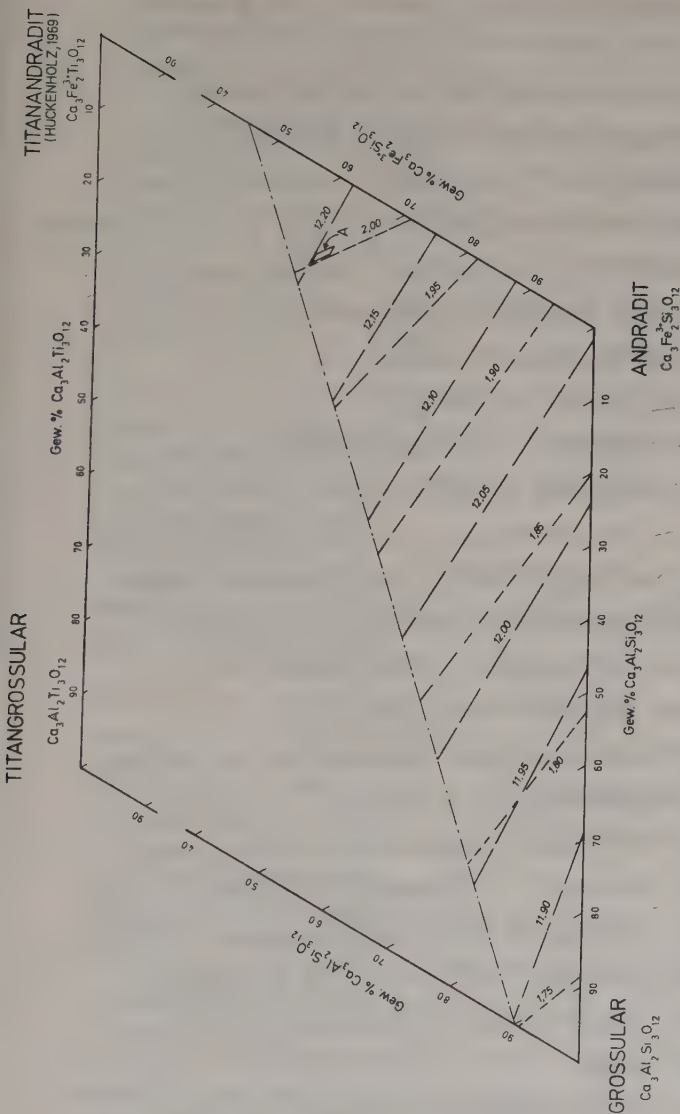
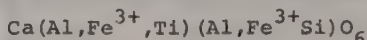


Abb. 7 . Diagramm gleicher Gitterkonstanten (lang gestrichelt) und gleicher Lichtbrechung (kurz gestrichelt) von Granatmischkristallen der Fläche Grossular-Andradit-Titanandradit (Huckenholz, 1969) - Titanandradit, konstruiert nach den Versuchsergebnissen von Huckenholz et al., 1974 (Konode Grossular-Andradit), Huckenholz, 1969 (Konode Andradit-Titanandradit Huckenholz, 1969)) und den Ergebnissen der Konoden Grossular-Titanandradit (Kap. VI. 1.) und Grossular-Titanandradit (Kap. VII. 1.). A = Fehlerbereich der Zusammensetzung von Granat der Assoziation Gross + L (Ausgangszusammensetzung: $\text{Gro}_{30}\text{Ti-Andr}_{70}$; $1250^\circ\text{C}/1\text{ atm}$; $a = 12,196 \pm 0,003\text{ A}$; $n = 2,010 \pm 0,003$).

hält dieser Granatmischkristall nur ca. 2 Gew.% Andraditkomponente.

Ferrifassait ist ein Mischglied der Reihe Calcium-Aluminium-Tschermaks-Molekül $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6$ (CATS) - Ferri-Tschermaks-Molekül $\text{CaFe}^{3+}_2\text{SiO}_6$ (FTS). Geringer Titaneinbau und damit Mischkristallbildung mit einem Titan-Tschermaks-Molekül $\text{CaTi}(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})\text{O}_6$ ist möglich (Yagi & Onuma, 1969; Huckenholz, 1969). Die Bauschzusammensetzung von Ferrifassait läßt sich damit in der Formel



ausdrücken. Ferrifassait ist auf die Konode Grossular - Titanandradit beschränkt; seine Stabilität reicht bis zu einer Temperatur von 1237°C bei 1 atm im Bereich zwischen $\text{Gro}_{71}\text{Ti-Andr}_{29}$ und $\text{Gro}_{66}\text{Ti-Andr}_{34}$. Bei blaßgrüner Farbe und hoher Doppelbrechung unterscheiden ihn hohe Lichtbrechung und geringe Korngröße. Seine Gestalt ist kurzstengelig, seine Interferenzfarbe ist anomal.

Wollastonit tritt nur als Subsolidusphase auf. Er besitzt leicht höhere Doppelbrechung als Gehlenit, mit dem er zusammen mit Anorthit dichte Verwachsungen bildet. Innerhalb der Konode Grossular - Titangrossular wandelt er sich bei 1165°C und 1 atm, entlang der Reihe Grossular - Titanandradit jedoch schon bei 1145°C und 1 atm in Pseudo-wollastonit um. Dieser besitzt in Gegenwart von Schmelze derbstengelige Gestalt.

Gehlenit tritt in Zusammenhang mit Schmelze in Form von rechteckigen Kristallen auf. Für Titaneinbau und damit

verbundene Änderung der Zellparameter konnte eine Diffraktometeraufnahme von Gehlenit keine Hinweise ergeben (Ausgangszusammensetzung: $\text{Gro}_{80}\text{Ti-Gro}_{20}$, $1280^{\circ}\text{C}/1 \text{ atm}$, Phasenassoziation: Geh+L). Nach Nurse & Midgley (1953) besteht vollständige Mischbarkeit zwischen Gehlenit und Ferrigehlenit $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{SiO}_7$; nach Untersuchungen von W.D. Ott (pers. Mitteilung) kann Gehlenit im Temperaturbereich zwischen 1150°C und 1200°C bei 1 atm einen Betrag von 70 Gew.% Ferrigehlenit-Komponente aufnehmen. Gehlenite in Phasenassoziationen der Konode Grossular - Titanandradit können demzufolge einen gewissen Betrag an Ferrigehlenit-Komponente enthalten.

Verwendet man Glas als Ausgangssubstanz, so kristallisiert Anorthit in langen Nadeln aus Schmelze. Bei Verwendung von kristallinem Ausgangsmaterial nimmt Anorthit gedrungene Gestalt mit deutlichen Zwillingslamellen an. Im Subsolidusbereich ist er feinkörnig mit Gehlenit und Wollastonit, bzw. Pseudowollastonit verwachsen, soweit sich die Stabilitätsbereiche überlappen. Die mögliche Aufnahme von Fe^{3+} wurde nicht untersucht.

Corund (Al_2O_3) konnte ebenso wie Hibonit ($\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$) i. allg. nur anhand von Diffraktometeraufnahmen unterschieden werden. Beide Minerale treten nur im Titangrossularreichen Teil des Systems auf und sind somit im untersuchten Bereich stets von Perowskit-"Wolken" überlagert. Diese lassen nur selten hexagonale Umrissse von Hibonit erkennen.

Perowskit besitzt als Subsolidus- und Liquidusphase stets geringe Korngröße. Dies und seine Neigung, aggregatartig in Wolken aufzutreten, unterscheidet ihn von Granatmischkristall. Nach Huckenholz (1969) ist es möglich, daß Perowskit einen begrenzten Betrag an CaSiO_3 -Komponente aufnehmen kann.

Schmelze in geringen Mengen wurde durch glasiges Aussehen der Probe nach dem Abschrecken, bzw. anhand des gefritteten Zustandes identifiziert. Von Granatmischkristall und Perowskit unterscheidet sich die Schmelze durch weitaus geringere Lichtbrechung und durch splittrigen Bruch. Entlang der Reihe Grossular - Titangrossular bleibt die Schmelze farblos bis leicht gelblich. Entlang der Konode Grossular - Titanandradit nimmt die Farbe von einem blassen Gelb bis zu einem dunklen, rötlichen Braun zu.

V. B I N D E N D E K O N O D E N

Die Konoden $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Titangrossular) und $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_{1,58}\text{Ti}_{1,42}\text{O}_{12}$ (Titanandradit) liegen im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$. Dieses System läßt sich aufspalten in die Subsysteme $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$ mit der Konode Grossular - Titangrossular, und $\text{CaSiO}_3 - \text{CaTiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ mit den beiden Konoden Grossular - Titangrossular und Grossular - Titanandradit.

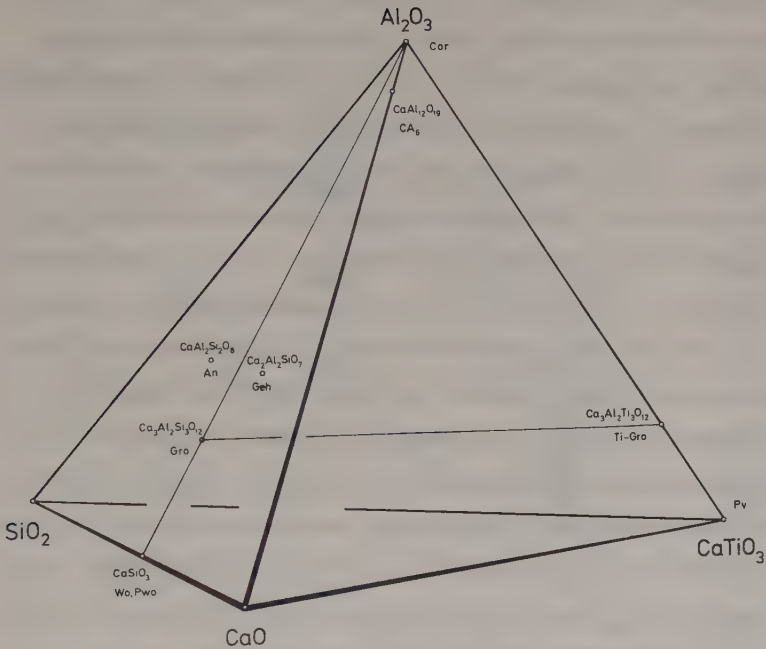


Abb. 8 . Die Konode $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

(Titangrossular) im System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{CaTiO}_3$.

Gro = Grossular; Ti-Gro = Titangrossular; An = Anorthit;

Geh = Gehlenit; CA_6 = Hibonit oder β -Corund; Cor = Corund;

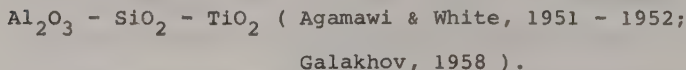
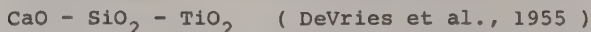
Pv = Perowskit; Wo/Pwo = Wollastonit/Pseudowollastonit;

Anorthit und Gehlenit liegen in der Fläche $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Zusammensetzungen siehe Tab. 1 .

CaO - Al₂O₃ - SiO₂. Dieses System enthält die Zusammensetzungen von Grossular, Anorthit, Gehlenit und Wollastonit bzw. Pseudowollastonit. Die Liquidusdaten dieses Systems wurden von Rankin & Wright (1915) und Osborn & Muan (1960) vorgelegt. Hays (1967) untersuchte Subsolidus-Gleichgewichte unter hohen Drucken und Temperaturen. Subsolidusrelationen und Liquidusbeziehungen unter Einbeziehung der Komponente H₂O präsentierten Boettcher (1970) und Huckenholz et al., (1974, 1975). Die Zusammensetzung von Grossular befindet sich auf der Konode CaSiO₃ - Al₂O₃, die Teil des Systems ist. Diese Konode ist nicht binär, da Grossular zu An+Geh+(Wo bzw. Pwo) zerfällt (Yoder, 1950). Die Temperatur dieser Reaktion ist bei Drucken zwischen 0,2 und 10,0 kbar bestimmt, sie beträgt nach Extrapolation auf 1 atm 855⁰ ± 10⁰C (Huckenholz et al., 1974, 1975; siehe Kap. VI).

CaO - Al₂O₃ - SiO₂ - TiO₂. Dieses Vierstoff-System ist in Abb. 8 dargestellt. Bearbeitet sind neben der Konode CaSiO₃ - Al₂O₃ (Huckenholz et al., 1974) und der Fläche CaO - Al₂O₃ - SiO₂ die Tetraederflächen:



Innerhalb des Tetraeders liegen bearbeitet vor:

die Fläche SiO₂ - Anorthit - Titanit (Agamawi & White, 1954)

die Fläche CaSiO₃ - Anorthit - Titanit (Iwasé & Usaburo, 1936).

CaSiO₃ - CaTiO₃ - Al₂O₃ - Fe₂O₃. Dieses System enthält die Fläche Grossular - Andradit - Titanandradit (Huckenholz, 1969) -

Titangrossular (Abb. 2). Huckenholz (1969) untersuchte die Konode Andradit - Titanandradit (Huckenholz, 1969); die Konode Grossular - Andradit wurde von Huckenholz et al., 1974, untersucht. Außerhalb der Fläche sind die Phasenbeziehungen der Konoden $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Muan, 1958; Huckenholz et al., 1974) und $\text{CaAl}_2\text{SiO}_6 - \text{CaFe}^{3+}_2\text{SiO}_6$ (Huckenholz et al., 1974) bekannt. Die Phasenbeziehungen der Konode $\text{CaSiO}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Huckenholz & Yoder, 1971; Huckenholz et al., 1974) sind bis zu einem Druck von 30 kbar untersucht; Andradit zerfällt bei 1 atm oberhalb 1137°C zu Pwo+Hämatit. Das Auftreten von Anorthit und Gehlenit in den Phasenassoziationen zeigt, daß das System nicht quaternär ist. Da sich mehr als vier unabhängige Komponenten zeichnerisch nicht darstellen lassen, wurden Anorthit und Gehlenit auf die Tetraederkante projiziert (vgl. Huckenholz et al., 1974).

VI. D A S S Y S T E M $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$

VI. 1. Die Konode $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Titangrossular)

Grossular zerfällt bei Überschreiten seiner Stabilität in die Phasenassoziation An+Geh+Wo. Über den Verlauf der Reaktion $\text{Grossular} \rightleftharpoons \text{An} + \text{Geh} + \text{Wo}$ existieren unterschiedliche P-T-Angaben:

750°C/1 atm	$T = 750 + 50 P$	Yoder (1950)
800°C/2 kbar		Yoder (1953)
850°C/1 kbar		Roy & Roy (1957)
798°C/1 atm	$T = 798 + 52 P$	Newton (1966), berechnet
1200-1300°C/7,5 - 14 kbar		Hays (1967)
840 $\pm$ 20°C/1 kbar		Boettcher (1970)
855 $\pm$ 10°C/1 atm	$T = 855 + 36 P$	Huckenholz et al. (1974) und Huckenholz et al. (1975)

Zur Bestimmung der Zerfallstemperatur ($T = 855 + 36 P$) wurden 75 Versuche durchgeführt; weitere Untersuchungen insbesondere bei hohen Drucken, wurden von Huckenholz (Geophysical Laboratory, Washington) vorgenommen(siehe Huckenholz et al., 1975). Die wichtigsten Ergebnisse (Min. Inst., München) sind in Tab. 2 aufgeführt und in Abb. 9 dargestellt.

Der synthetische Grossular zerfällt demnach zu An+Geh+Wo bei

890 $\pm$ 10 C und 1,0 kbar

870 $\pm$ 10 C und 0,5 kbar

860 $\pm$ 10 C und 0,2 kbar

Versuche bei 1 atm weisen ebenfalls auf eine Zerfallstemperatur von 855 $\pm$ 10°C. Oberhalb dieser Temperatur, bei 870°C und 1 atm, kristallisieren mehr als 80% des Glases; unterhalb dieser Temperatur, bei 830°C und 1 atm, verbleiben in der gleichen Zeit von 31 Tagen mehr als 90% der Substanz als Glas. Da Grossular sich bei 1 atm Druck nicht bildet, entsteht unterhalb 855°C und 1 atm ein gewisser Betrag der metastabilen Phasenassoziation An+Geh+Wo.

Die Versuche mit natürlichem Granat als Ausgangsmaterial zeigen einen Zerfall zu An+Geh+Wo bei $900 \pm 10^\circ\text{C}$ und 1 kbar. Unterhalb dieser Temperatur kristallisiert dieser Mischkristall (Analyse siehe Kap. III. 1.) in die Assoziation Granat, Wollastonit und Magnetit-Spuren um. Die Gitterkonstanten belegen diese Veränderung, sie nehmen von $a_0 = 11,868 \pm 0,003 \text{ \AA}$ des Ausgangsmaterials auf $a_0 = 11,853 \pm 0,003 \text{ \AA}$ ab (siehe Tab 3).

Ausgehend von Grossular, der nur unter Druck synthetisiert werden kann, wurde die Titanaufnahme in Al-Grandite unter hydrischen Bedingungen untersucht. Bei Temperaturen bis 950°C und Drucken bis 2,0 kbar ist das theoretische Endglied der Konode, Titangrossular nicht stabil. Die Ausdehnung des Granatmischkristallfeldes in Richtung Titangrossular beträgt sowohl bei 1 kbar als auch bei 2 kbar ca. 10 Gew.% (nach Gitterkonstantenmessungen im Vierphasenfeld $\text{Gra}_{ss} + \text{An} + \text{Geh} + \text{Pv}$; siehe Tab. 5 und Abb. 4) .

Die thermische Stabilität des Granatmischkristalles erhöht sich durch Einbau von Titan. Granat der Zusammensetzung $\text{Gro}_{90}\text{Ti}-\text{Gro}_{10}$ ist bei 1 kbar bis 920°C stabil; Versuche bei 0,5 kbar und einem Bereich zwischen 890°C und 920°C lassen eine Extrapolation der Stabilität dieses Mischkristalles auf $880 \pm 20^\circ\text{C}$ bei 1 atm zu.

An das Einphasengebiet Gra_{ss} schließt sich in Richtung des höheren Titangehaltes die Assoziation $\text{Gra}_{ss} + \text{An} + \text{Geh} + \text{Pv}$ an. Der Granatgrenzmischkristall tritt darin bis zu einer Ausgangszusammensetzung von $\text{Gro}_{46}\text{Ti}-\text{Gro}_{54}$ auf. Dieser Wert ist

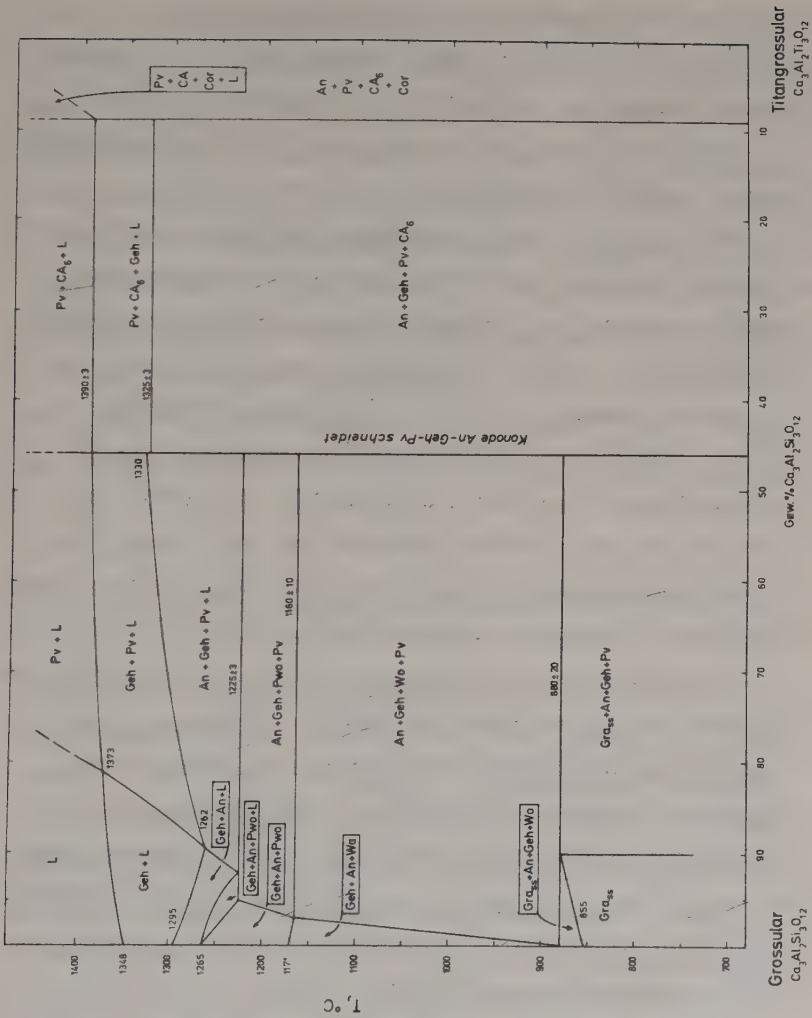


Abb. 10 . T-X-Diagramm der Konode Grossular - Titangrossular bei 1 atm Gesamtdruck. Die Zerfallskurve von Granatmischkristall ist nach den Ergebnissen bei 0,5 kbar, 1,0 kbar und 2,0 kbar auf 1 atm extrapoliert (siehe Tab. 4). Abkürzungen siehe Abb. 9 und Tab. 1'.

durch den Schnittpunkt der binären Konode Grossular - Titangrossular mit der ternären Konode Anorthit - Gehlenit - Prowskit festgelegt (siehe Abb. 8). Oberhalb $920 \pm 10^{\circ}\text{C}$ und 1 kbar, bzw. $880 \pm 20^{\circ}\text{C}$ und 1 atm, ist kein Granatmischkristall stabil; er zerfällt zu An+Geh+Wo+Pv (Abb. 10).

Die Reaktionen der Zerfallsprodukte des Granatmischkristalls wurden bei höheren Temperaturen und unter trockenen Bedingungen untersucht. Bei Grossular-Endzusammensetzung wandelt sich nach Yoder (1950) Wollastonit bei 1171°C und 1 atm in Pseudowollastonit um; durch die Reaktion $\text{An}+\text{Geh}+\text{Pwo} = \text{L}$ tritt bei 1265°C und 1 atm die erste Schmelze auf. Nach Pseudowollastonit reagieren aus: Anorthit bei 1295°C und 1 atm und die Liquidusphase Gehlenit bei 1348°C und 1 atm.

In der Phasenassoziation $\text{An}+\text{Geh}+\text{Wo}$ (bzw. Pwo)+Pv findet die Transformation $\text{Wollastonit} \rightleftharpoons \text{Pseudowollastonit}$ bei $1160 \pm 10^{\circ}\text{C}$ und 1 atm statt. Die Assoziation $\text{An}+\text{Geh}+\text{Pwo}+\text{Pv}$ endet mit dem Auftreten der ersten Schmelze. Zwischen $\text{Gro}_{92}\text{Ti}-\text{Gro}_{100}$ und $\text{Gro}_{92}\text{Ti}-\text{Gro}_8$ und oberhalb 1225°C und 1 atm koexistieren Pwo, An und Gehlenit mit Schmelze in den Assoziationen : $\text{An}+\text{Geh}+\text{Pwo}+\text{L}$, $\text{An}+\text{Geh}+\text{L}$ und $\text{Geh}+\text{L}$. Ab einer Zusammensetzung von $\text{Gro}_{92}\text{Ti}-\text{Gro}_8$ sind An, Geh und Pv neben Schmelze stabil: $\text{An}+\text{Geh}+\text{Pv}+\text{L}$ und $\text{Geh}+\text{Pv}+\text{L}$. Perowskit ist ab $\text{Gro}_{81}\text{Ti}-\text{Gro}_{19}$ und 1373°C Liquidusphase anstelle von Gehlenit.

Die Existenz der Phasenassoziation $\text{An}+\text{Geh}+\text{Wo}$ (bzw. Pwo) führt zu dem Ergebnis, daß eine oder mehrere dieser Phasen Titan einbauen. Der Einbau ist innerhalb dieser Assoziation gering, wie aus der Ausdehnung im T-X-Diagramm zu ersehen ist (Abb.10).

Bis zu einer Zusammensetzung von $\text{Gro}_{46}\text{Ti}-\text{Gro}_{54}$ ist Wollastonit als Zerfallsprodukt von Gra_{ss} stabil. Folgende Phasenassoziationen schließen sich auf der titanreicheren Seite an: $\text{An}+\text{Geh}+\text{Pv}+\text{CA}_6$; ab $\text{Gro}_9\text{Ti}-\text{Gro}_{91}$: $\text{An}+\text{Pv}+\text{CA}_6+\text{Cor}$; schließlich $\text{Pv}+\text{Cor}$ entsprechend der Ausgangszusammensetzung $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12} = 3\text{CaTiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$. Die Phasenassoziation $\text{An}+\text{Geh}+\text{Pv}+\text{CA}_6$ wird durch die Reaktion $\text{An}+\text{Geh}+\text{Pv}+\text{CA}_6 = \text{L}$ bei 1325°C und 1 atm nach oben begrenzt. Von einer Zusammensetzung $\text{Gro}_9\text{Ti}-\text{Geo}_{91}$ an reagiert Anorthit bei Temperaturen oberhalb 1390°C und 1 atm aus. Die obere Stabilitätsgrenze für Gehlenit liegt entlang der Konode Grossular - Titangrossular bei 1390°C und 1 atm.

VI. 2. Liquidusbeziehungen des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$

Die Beziehungen der Liquidusvolumina sind im Tetraeder $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaTiO}_3$ zeichnerisch nicht übersichtlich darstellbar. Die Konode Grossular - Titangrossular verläuft, ausgehend vom Subsystem $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, in einem Raum, für den bisher keine Liquidusdaten vorliegen. Die Ausdehnung der einzelnen Volumina ist daher nicht abgesichert. Zur Verdeutlichung eignet sich vielmehr ein planares Diagramm mit den invarianten Punkten und univarianten Kurven, die für die Konode wichtig sind (= "flow sheet; Schairer, 1942) (Abb. 11).

Invarianz bedeutet nach der Phasenregel im kondensierten (bzw. isobaren = hier 1 atm) Vierkomponentensystem $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$, daß fünf Phasen miteinander im Gleichgewicht

stehen müssen ($P + F = C + 1$). Im T-X-Diagramm Abb. 10 sind folgende invariante Punkte widergespiegelt:

An, Geh, Pwo, Pv, L entlang der 1225°C/1 atm - Isotherme

An, Geh, Pv, CA_6 , L entlang der 1325°C/1 atm - Isotherme

Dazu treten auf Grund chemographischer Überlegungen noch folgende, für die Phasenbeziehungen der Konode wichtige invariante Punkte:

Pwo, An, Titanit, Tridymit, L

Pwo, An, Titanit, Pv, L

Pwo, Geh, Rankinit, Pv, L

An, Pv, CA_6 , Cor, L

In einem quaternären invarianten Punkt haben vier verschiedene quaternäre univariante Kurven ihren Ursprung, entlang denen vier feste Phasen und Schmelze koexistieren. Der Temperaturverlauf entlang dieser Kurven ist entscheidend für die Kristallisation. Die Temperatur kann stetig vom invarianten Punkt aus abnehmen (Reaktionspunkt R); sie kann aber auch über ein Maximum (oder Minimum) verlaufen. Ein Maximum entsteht am Schnittpunkt einer quaternären univarianten Kurve mit einer stabilen Fläche; die Kurve wird auf der Fläche als ternärer invarianten Punkt abgebildet.

Im System $CaO-Al_2O_3-SiO_2$, abgek. CASH, sind dies (Rankin & Wright, 1915; Osborn & Muan, 1962):

Tridymit, An, Pwo, L	1170°C,
	1195°C (Lindhuber, pers. Mitteilung)
Geh, An, Pwo, L	1265°C
Rankinit, Geh, Pwo, L	1310°C
Geh, An, CA_6 , L	1360°C
An, CA_6 , Cor, L	1495°C

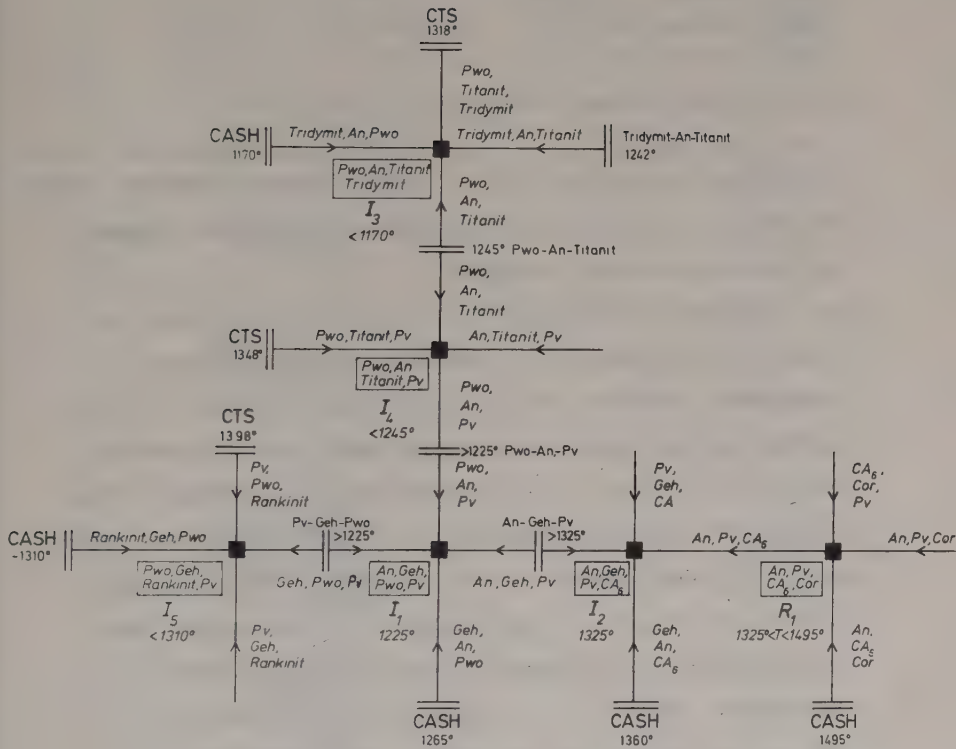


Abb. 11 . Schematische Darstellung quaternärer invarianter Punkte und quaternärer univarianter Kurven (= "flow sheet"; Schairer, 1942) im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$. Die Länge der Kurven und die Lage der Punkte sind willkürlich. I = quaternäre Eutektika, R₁ = quaternärer Reaktionspunkt. Schmelze (im Diagramm nicht berücksichtigt) koexistiert in allen quaternären Phasengleichgewichten (kursive Schrift). CASH und CTS bezeichnen stabile Flächen (gerade Schrift) im System $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2(-\text{H}_2\text{O})$ bzw. $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$. Abkürzungen siehe Tab. 1 und Abb. 8 .

Im System $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ (CTS) (DeVries et al., 1955):

Pwo, Titanit, Tridymit, L	1318°C
Pwo, Titanit, Pv, L	1348°C
Pv, Pwo, Rankinit, L	1398°C

Innerhalb des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$:

Pwo, An, Titanit, L	1245°C (Iwasè & Nisioka, 1936)
Tridymit, An, Titanit, L	1242°C (Agamawi & White, 1954)

Auf Grund dieser Daten und der Versuchsergebnisse lassen sich weitere Aussagen treffen:

Der invariante Punkt I_1 mit An, Geh, Pwo, Pv, L liegt in einem Volumen, das von den stabilen Flächen Geh-An-Pwo, Pv-Geh-Pwo, Pwo-An-Pv und An-Geh-Pv gebildet wird, d. h., es handelt sich um einen eutektischen Punkt; seine Temperatur ist $1225 \pm 10^\circ\text{C}$ bei 1 atm. Das Temperaturmaximum der Kurve An, Geh, Pv, L liegt daher höher als 1225°C , aber auch höher als 1325°C , der Temperatur des invarianten Punktes I_2 mit An, Geh, Pv, CA_6 , L. I_2 ist ebenfalls ein Eutektikum des Vierstoffsystems. In diesen invarianten Punkt münden vier univariante Kurven ein : An, Geh, Pv, L; Pv, Geh, CA_6 , L; Geh, An, CA_6 , L und An, Pv, CA_6 , L. Die univariante Kurve An, Pv, CA_6 , L hat ihren Ausgang im quaternären Peritektikum (= Reaktionspunkt) R_1 mit An, Pv, CA_6 , Cor, L im Gleichgewicht. Die Temperatur von R_1 läßt sich bei 1 atm zwischen 1495°C und 1325°C abschätzen. Die anderen invarianten Punkte werden durch folgende Temperaturen begrenzt:

I_3 mit Pwo, An, Titanit, Tridymit, L	: $T < 1170^\circ\text{C}$, bzw 1195°C
I_4 mit Pwo, An, Titanit, Pv, L	: $T < 1245^\circ\text{C}$
I_5 mit Pwo, Geh, Rankinit, Pv, L	: $T < 1310^\circ\text{C}$

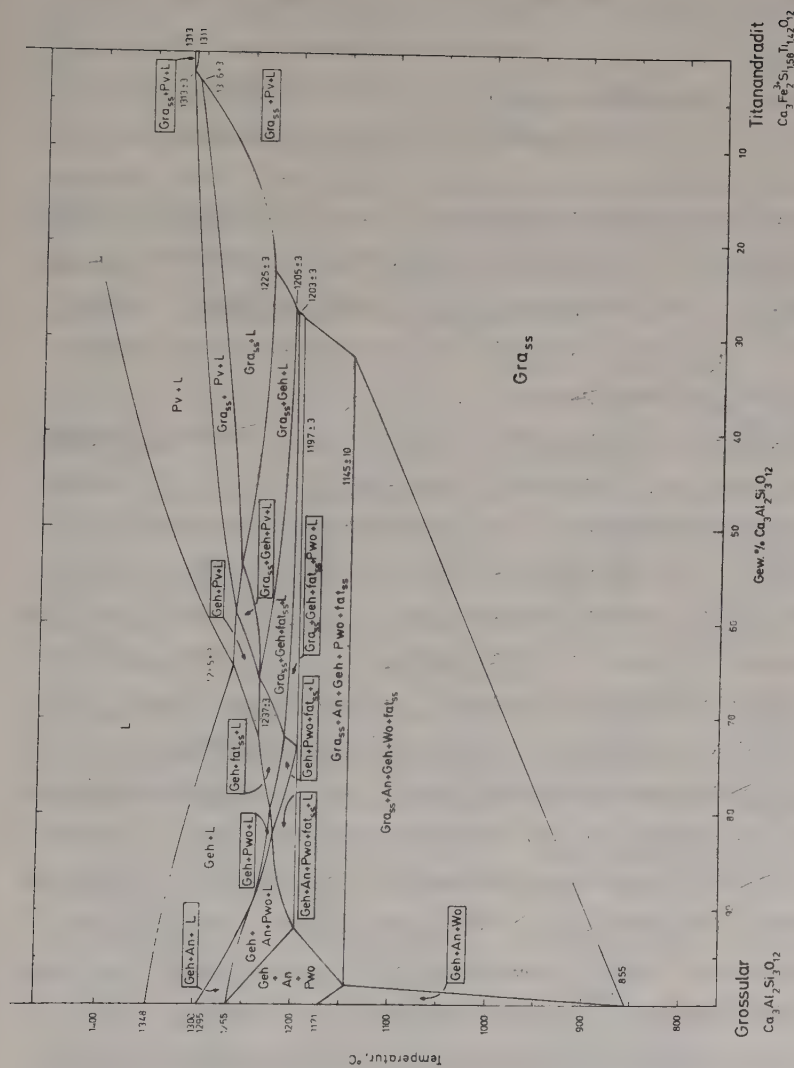
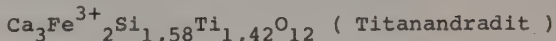


Abb. 12 . T-X-Diagramm der Konode Grossular - Titanandradit bei 1 atm.
Versuchsergebnisse siehe Tab. 7. Abkürzungen siehe Tab. 1 und Kap IV.

VII. DAS SYSTEM $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$

VII. 1. Die Konode $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) -



Die Ergebnisse der wichtigsten Versuche entlang der Konode Grossular - Titanandradit sind in Tab. 7 aufgeführt und in Abb. 12 veranschaulicht. Die Versuche erfolgten oberhalb 900°C bei 1 atm; unterhalb 900°C wurden sie durch Versuche bei $800^\circ\text{C}/1 \text{ kbar}$ ergänzt.

Wie aus dem T-X-Diagramm zu ersehen ist, herrscht zwischen Grossular und Titanandradit unterhalb 855°C und 1 atm vollständige Mischbarkeit. Die Stabilität des Granatmischkristalls nimmt von Grossular aus durch den Einbau von Titan und Eisen zu hohen Temperaturen hin zu und erreicht bei einer Zusammensetzung von $\text{Gro}_{20}\text{Ti-Andr}_{80}$ mit 1313°C und 1 atm die höchste thermische Stabilität; sie nimmt bis Ti-Andr_{100} auf 1311°C ab (Huckenholz, 1969). Die Zusammensetzung der Granat-Grenzmischkristalle beruht auf Gitterkonstantenmessungen der Granate in den Mehrphasengebieten (Tab. 8 und Abb. 5).

Der Zerfall der Granatendglieder der Konode ist bereits bekannt. Titanandradit (dieser Untersuchung) zerfällt nach Huckenholz (1969) oberhalb 1311°C zu $\text{Gr}_{ss} + \text{Pv} + \text{L}$; aus dieser Phasenassoziation entsteht oberhalb 1313°C und 1 atm die Assoziation $\text{Pv} + \text{L}$. Die Stabilität der Phasenassoziation $\text{An} + \text{Geh} + (\text{Wo}/\text{Pwo})$, die sich aus Grossular bilden, wurde von Yoder (1950) untersucht (Revision siehe Kap. VI. 1.).

Zwischen den beiden Endgliedern zerfällt der Granatmischkristall in verschiedene Phasenassoziationen. Nach Gitterkonstantenmessungen enthält der Granatmischkristall, der sich im Mehrphasengebiet der Zerfallsassoziation neu bildet, weniger Grossularkomponente als das Ausgangsmaterial. Auch im Mehrphasenfeld ändert sich die Zusammensetzung des Gra_{ss} : Je höher die Temperatur, desto höher ist der Titanandraditgehalt (vorausgesetzt, die Zusammensetzung der Granatmischkristalle entfernt sich nicht zu weit von der Konode).

Zwischen Gro_{100} und Gro_{32} zerfällt der Gra_{ss} zu $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{An} + \text{Geh} + \text{Wo} + \text{fat}_{\text{ss}}$ (Abb. 12). Bei 1145°C findet die Umwandlung von Wollastonit in Pseudowollastonit statt (im Bereich Gro_{98} und Gro_{32}). Die Assoziation $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{An} + \text{Geh} + \text{Pwo} + \text{fat}_{\text{ss}}$ endet bei einer Temperatur von 1197°C zwischw Gro_{92} und Gro_{28} . Wird die Temperatur über 1197°C erhöht, so bildet sich Schmelze aus dieser Assoziation.

Entlang der Konode entstehen durch den Granatzerfall folgende weitere Phasenassoziationen; ihre Erstreckung zum aluminiumreichen Teil der Konode ist aus Abb. 12 zu ersehen:

$\text{Gro}_{28}/1197^{\circ}\text{C} - \text{Gro}_{27,5}/1203^{\circ}\text{C} : \text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Geh} + \text{Pwo} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{L}$

$\text{Gro}_{27,5}/1203^{\circ}\text{C} - \text{Gro}_{27}/1205^{\circ}\text{C} : \text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Geh} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{L}$

$\text{Gro}_{27}/1205^{\circ}\text{C} - \text{Gro}_{23}/1228^{\circ}\text{C} : \text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Geh} + \text{L}$

$\text{Gro}_{23}/1228^{\circ}\text{C} - \text{Gro}_3/1306^{\circ}\text{C} : \text{Gra}_{\text{ss}} + \text{L}$

$\text{Gro}_3/1306^{\circ}\text{C} - \text{Gro}_2/1313^{\circ}\text{C} : \text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Pv} + \text{L}$

$\text{Gro}_2/1313^{\circ}\text{C} - \text{Ti-Andr}_{100}/1311^{\circ}\text{C} : \text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Pv} + \text{L}$

Die Phasenassoziation $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{L}$ ist in ihrer oberen Stabilität durch die Assoziation $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Pv} + \text{L}$ begrenzt, ebenso im Bereich

Gro₅₆/1256°C und Gro_{58,5}/1262°C ein Teil der Assoziation Gra_{ss}+Geh+Pv+L.

Auf der aluminiumreichen Seite der Konode sind folgende weitere Phasenassoziationen stabil:

Geh+An+Pwo+L, Geh+An+L, Geh+Pwo+L und Geh+Pv+L.

Gehlenit ist Liquidusphase von Gro₁₀₀/1348°C bis Gro₆₅/1265°C; daran anschließend bis Ti-Andr₁₀₀/1313°C kommt Perowskit als erste Phase neben Schmelze vor.

VII. 2. Granatmischkristalle und Liquidusoberfläche im System Grossular - Andradit - Titanandradit (Huckenholz, 1969) - Titangrossular

Das Stabilitätsfeld von Granatmischkristall überdeckt die Fläche Gro₁₀₀ - Andr₁₀₀ - Andr₄₅Ti-Andr (Huckenholz, 1969)₅₅ - Gro₉₀Ti-Gro₁₀ (siehe Abb. 7 und 13). Die Ausdehnung konnte durch die Ergebnisse der Konoden Grossular-Andradit (Huckenholz et.al., 1969), Andradit-Titanandradit (Huckenholz, 1969), Grossular-Titangrossular (Kap. VI. 1.) und Grossular-Titanandradit (Kap. VII. 1.) sowie durch weitere Versuche innerhalb des Systems abgegrenzt werden; die T-X-Diagramme dieser Konoden der Konstruktion der Granat_{ss}-Oberfläche zugrunde (Abb. 13).

Unterhalb 855°C herrscht lückenlose Mischbarkeit innerhalb der oben genannten Grenzen. Oberhalb dieser Temperatur beginnt der Granat zu zerfallen. Die Zerfallstemperatur ist in Einzelnen abhängig vom Chemismus; sie nimmt in Richtung höherer Fe³⁺- bzw. Ti⁴⁺-Gehalte zu. Der Zerfall von Granat-

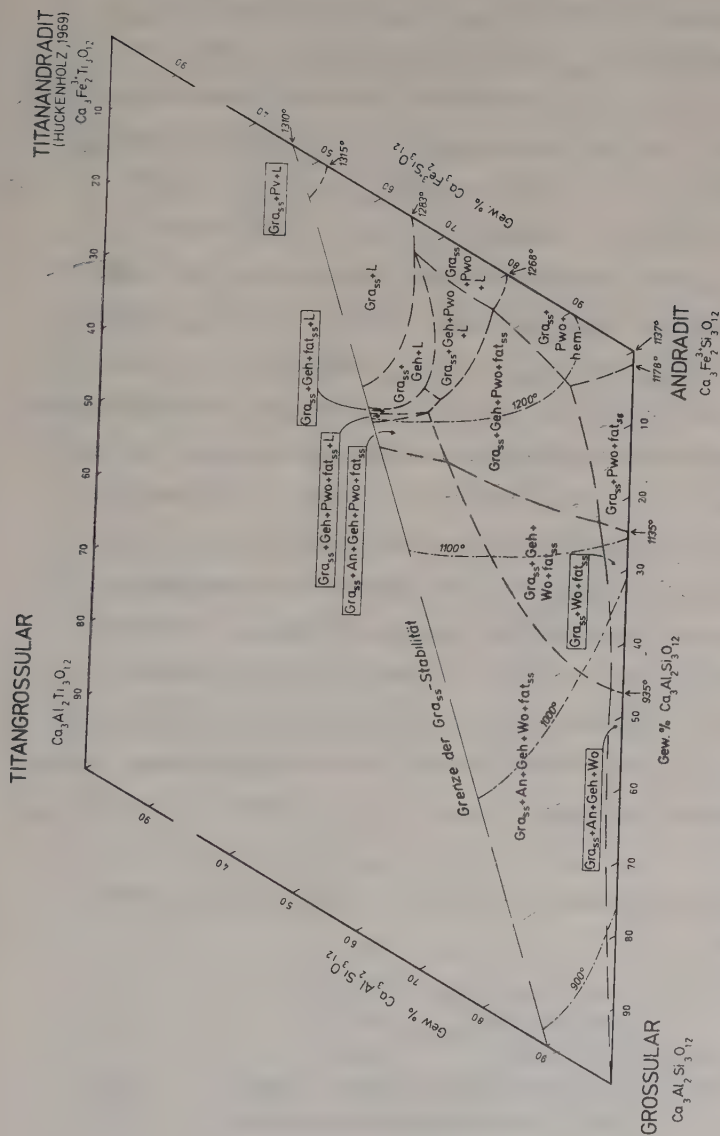


Abb. 13. Oberfläche der Zerfallsassoziationen von Granatmischkristall in der Fläche Grossular - Andradit - Titanandradit (Huckenholz, 1969) - Titangrossular. Isothermen der Gra_{ss}-Oberfläche: strichpunktiert; Grenzen der Zerfallsassoziationen: kurzgestrichelt. Konoden, die der Konstruktion zugrunde liegen, siehe Abb. 7.

mischkristall in die Phasenassoziationen $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{An} + \text{Geh} + \text{Wo}$, $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{An} + \text{Geh} + (\text{Wo}/\text{Pwo}) + \text{fat}_{\text{ss}}$, $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Geh} + (\text{Wo}/\text{Pwo}) + \text{fat}_{\text{ss}}$, $\text{Gra}_{\text{ss}} + (\text{Wo}/\text{Pwo}) + \text{fat}_{\text{ss}}$ und $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Pwo} + \text{Hämatit}$ (Abb. 13) beruht auf Subsolidus-Reaktionen. Auf der titanreichen Seite der Kurve, die sich von $\text{Andr}_{80}\text{Ti}-\text{Andr}$ (Huckenholz, 1969)₂₀ (1268°C und 1 atm) bis über $\text{Gro}_{28}\text{Ti}-\text{Andr}_{72}$ (1197°C und 1 atm 1 atm) erstreckt, schmilzt der Granat inkongruent, d. h., Granat + andere Zerfallsprodukte koexistieren mit Schmelze. Es entstehen die Assoziationen (Abb. 13): $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Geh} + \text{Pwo} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{L}$, $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Geh} + \text{fat}_{\text{ss}} + \text{L}$, $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Geh} + \text{Pwo} + \text{L}$, $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Pwo} + \text{L}$, $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{L}$ und $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Pv} + \text{L}$ (mit dem Maximum der Granatstabilität).

Die Liquidusoberfläche ist aus den Liquidusdaten der oben genannten Konoden konstruiert und in Abb. 14 dargestellt. Gehlenit, Pseudowollastonit, Granatmischkristall und Perowskit sind Liquidusphasen. Als weitere Liquidusphase tritt fat_{ss} hinzu; innerhalb der Konoden Grossular - Andradit (Huckenholz et al., 1974), Grossular - Titanandradit und Andradit - Titanandradit (Huckenholz, 1969) kommen Pseudowollastonit und Perowskit nicht in einer gemeinsamen Phasenassoziation vor, jedoch sowohl fat_{ss} und Pwo als auch fat_{ss} und Pv.

Für die Liquidusphasen sind bei 1 atm folgende Grenzen bekannt:

Geh	- Pv	$\text{Gro}_{81}\text{Ti}-\text{Gro}_{19}$	1373°C	
		$\text{Gro}_{65}\text{Ti}-\text{Andr}_{35}$	1265°C	
Geh	- Pwo	$\text{Gro}_{70}\text{Andr}_{30}$	1242°C	
Pwo	- Gra_{ss}	$\text{Andr}_{87}\text{Ti}-\text{Andr}$ (Huckenholz, 1969) ₁₃	1283°C	
Gra_{ss}	- Pv	$\text{Andr}_{70}\text{Ti}-\text{Andr}$ (Huckenholz, 1969) ₃₀	1315°C	

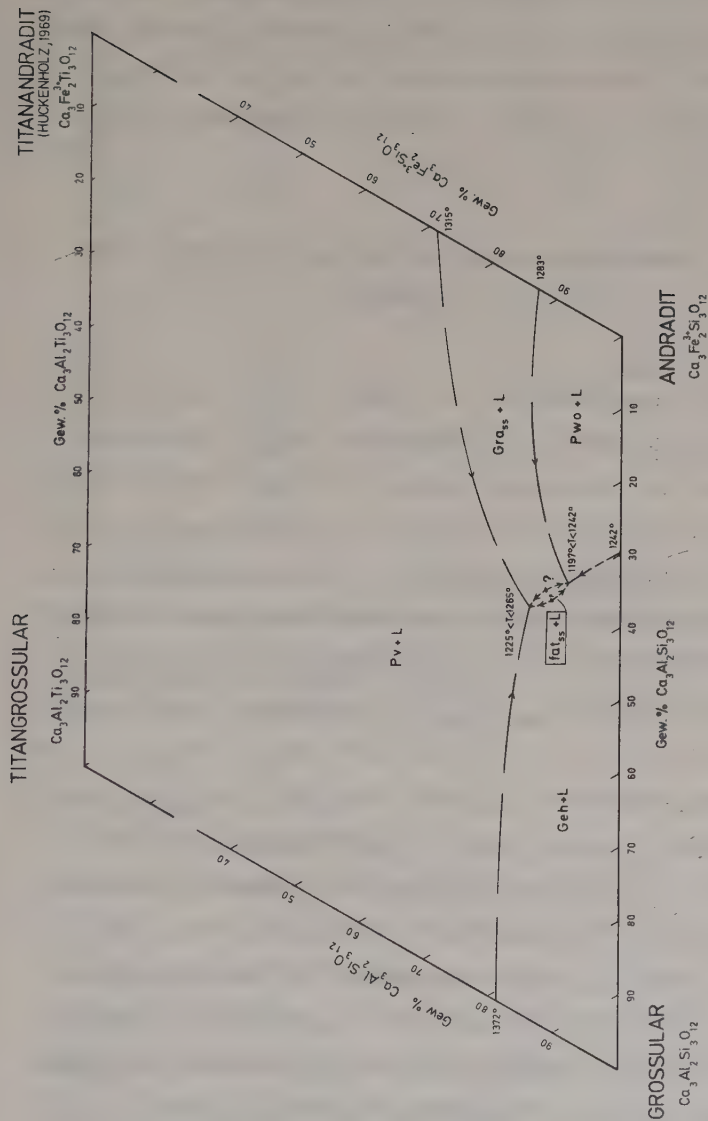


Abb. 14 . Vorläufiges Diagramm der Liquidusoberfläche des Systems Grossular - Andradit - Titanandradit (Huckenholz, 1969) - Titangrossular. Stabilitätsgrenze der Liquidusphasen = gestrichelt. Konoden, nach deren Ergebnisse die Konstruktion erfolgte, siehe Abb. 7 . Abkürzungen siehe Tab. 1 und Kap IV .

Auf Grund des Temperaturverlaufs entlang der Phasengrenzkurven liegt die Temperatur für den Schnittpunkt der Kurven Geh+Pv+L, Pv+Gra_{ss}+L, Gra_{ss}+fat_{ss}+L und fat_{ss}+Geh+L unterhalb 1265°C, für den Schnittpunkt der Kurven Geh+fat_{ss}+L, fat_{ss}+Geh+L, Gra_{ss}+Pwo+L und Pwo+Geh+L unterhalb 1242°C.

VII. 3. Liquidusbeziehungen im System CaO - Al₂O₃ - Fe₂O₃ - SiO₂ - TiO₂

Gegenüber dem System CaO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ (Kap. VI. 2) ist dieses System um eine Komponente, Fe₂O₃, erweitert. Invarianz ist für dieses kondensierte, bzw. isobare Fünfkomponentensystem dann gegeben, wenn sechs Phasen miteinander im Gleichgewicht stehen: $C + 1 = 6$ (Phasengesetz). Von einem quinären invarianten Punkt gehen fünf univariante Kurven aus. In Abb. 15 verbindet die univariante Kurve Geh, Pwo, fat_{ss}, Gra_{ss}, L (An- bzw. Pv-frei) den invarianten Punkt I₁ (An, Geh, Pwo, fat_{ss}, Gra_{ss}, L) mit dem invarianten Punkt I₂ (Geh, Pwo, fat_{ss}, Gra_{ss}, Pv, L). Die Temperatur von I₁ ist im T-X-Diagramm der Konode Grossular - Titanandradit durch die Isotherme An+Geh+fat_{ss}+Gra_{ss}+L bei 1197°C festgelegt. Das T-X-Diagramm (Abb. 12) ergibt ebenfalls einen Anhaltspunkt für die Temperatur von I₂; Perowskit kann hier nur bei Temperaturen oberhalb 1237°C auftreten. Nach ergänzenden Versuchen in der Fläche Grossular-Andradit-Titanandradit (Huckenholtz, 1969) - Titangrossular tritt in der Phasenassoziation Geh+Pwo+

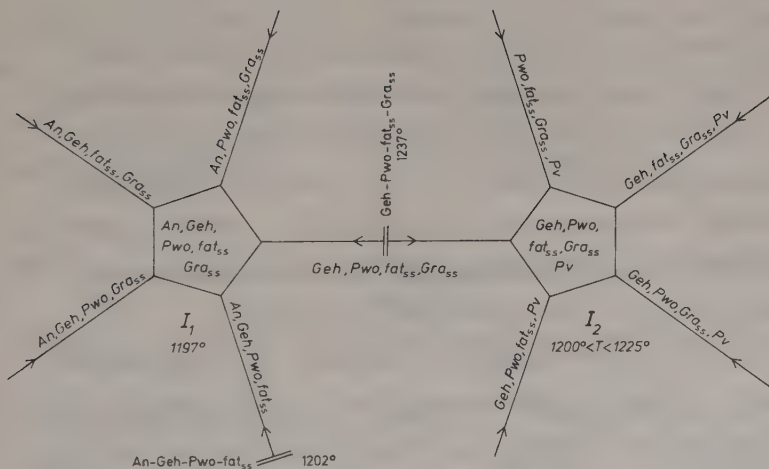


Abb. 15 . Schematische Darstellung quinärer univarianter Kurven und quinärer invarianter Punkte für einen Teil des Systems $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 - TiO_2$ (vgl. Abb. 11). Schmelze koexistiert in allen angegebenen quinären Phasenassoziationen (kursiv).
 $An-Geh-Pwo-fat_{ss}$ und $Geh-Pwo-fat_{ss}-Gra_{ss}$: stabile Flächen.

$fat_{ss} + Gra_{ss} + Pv$ zwischen $1200^\circ C$ und $1225^\circ C$ die erste Schmelze auf (Zusammensetzung $Gro_{60}Ti-Andr_{20}Ti-Gro_{20}$; siehe Tab. 7). Dies bedeutet für I_2 eine Temperatur zwischen $1200^\circ C$ und $1225^\circ C$ bei 1 atm. Die Kurve $Geh, Pwo, fat_{ss}, Gra_{ss}, L$ läuft somit über ein Maximum mit der Temperatur $1237^\circ C/1 atm$. Weitere Temperaturangaben sind nur für die Kurve $An, Geh, Pwo, fat_{ss}, L$ bekannt. Diese Phasenassoziation bildet im System $CaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ bei $1202^\circ C$ und 1 atm einen invarianten Punkt (Huckenholz et.al., 1974), entsprechend einem stabilen Liquidusvolumen im Vierkomponentensystem.

VIII. P E T R O L O G I S C H E D I S K U S S I O N

Die Ausdehnung des Stabilitätsbereiches von Granat läßt sich in der Fläche Grossular-Andradit-Titanandradit (Huckenholz, 1969)-Titangrossular auf Grund der experimentellen Ergebnisse abgrenzen (Kap. VII. 2). Anhand von Analysen natürlicher Titangrandite wurde untersucht, ob sich diese mit den Granatmischkristallen des Fünfkomponentensystems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ vergleichen lassen.

Zu diesem Vergleich wurden die Analysen, nach Paragenesen geordnet, in Variationsdiagrammen der Kationen bezüglich ihrer Koordination aufgetragen (Darstellung nach Meyer & Boyd, 1972; Erweiterung und Berechnung siehe Kap. X. 3).

In den Variationsdiagrammen der sechsfach mit Sauerstoff koordinierten Kationen wurden die Eckpunkte so gewählt, daß sie in erster Näherung folgenden Granaten entsprechen:

$\text{Fe}^{3+}, \text{R}^{2+}$	entspricht Andradit	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Al^{3+}	Grossular	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$
Ti^{4+}	Titanandradit (Huckenholz, 1969)	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$
	bzw. Titangrossular	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$

Die Analysenpunkte verteilen sich nicht über die gesamte Fläche des Dreieckes, sondern nur über einen bestimmten Teilbereich (siehe Abb. 16 a - c), der die experimentell gewonnenen Daten widerspiegelt; extrapoliert man nämlich die Grenzen dieser Flächen auf die Dreiecksseiten, so erhält man folgende Werte (jeweils verglichen mit den Ergebnissen entlang der entsprechenden Konoden):

$\text{Fe}^{3+}, \text{R}^{2+}$	-	Ti^{4+}	Mischbarkeit von nahezu 100 bis ca. 35 Atom% $\text{Fe}^{3+}, \text{R}^{2+}$
Andradit - Titanandradit			Mischbarkeit von 100-48 Mol% Andradit
$\text{Fe}^{3+}, \text{R}^{2+}$	-	Al^{3+}	nahezu lückenlose Mischbarkeit
Andradit - Grossular			lückenlose Mischbarkeit
Al^{3+}	-	Ti^{4+}	keine Analysenpunkte, geringe Mischbarkeit
Grossular-Titangrossular			Mischbarkeit von 100-91 Mol% Grossular

Eine gewisse Abschwächung erfährt die Aussage durch die Übernahme von R^{2+} -Kationen (Mg^{2+} , Fe^{2+} und Mn^{2+}) auf Oktaederplätze; der Betrag liegt zumeist unter 10 % der Kationen dieser Koordination, erreicht aber bis zu 23 % : Analyse Nr. 24, Tab 10 .

Die Diagramme der achtfach koordinierten Kationen zeigen dagegen eine Häufung an der $\{\text{Ca}^{2+}, \text{R}^{+}\}$ -Ecke; die Summe an $\{\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}\}$ und $\{\text{Mg}^{2+}\}$ geht nicht über 20 % hinaus (siehe Abb. 16 a - c). Die Diagramme der vierfach koordinierten Kationen informieren darüber, welche Ionen zum Ausgleich des Siliziumdefizits notwendig sind. Nach Abb. 16 a - c genügt dazu stets das in den Titangranditen enthaltene Fe^{3+} , da alle Analysenpunkte auf der Linie $(\text{Si}^{4+}, 4\text{H}^{+}) - (\text{Fe}^{3+})$ liegen.

Bei den Analysen natürlicher Titangrandite ist zu beachten, daß diese Granate oft stark verwachsen und voller Einschlüsse sind, z. B. der Granat von Oberrotweil, Analysen-Nr. 74 (pers. Mitteilung T.Frisch). Zudem zeigen sie häufig Zonarbau, der

schon mikroskopisch an der unterschiedlichen Färbung kenntlich ist. Mikrosondenanalysen zeigen einen Unterschied im Titangehalt zwischen Kern und Rand (Gomes, 1969, Anal.-Nr. 60 - 67 : bis zu 4,4 Gew.% TiO_2 Unterschied; Frisch, 1971, Anal.-Nr. 75 : 4,06 Gew.% TiO_2 im Kern und Anal.-Nr. 76: 1,62 Gew.% TiO_2 im Rand).

Die Paragenesen der titanreichen Grandite sind in ihrer Zahl beschränkt. Die Titangrandite kommen hauptsächlich in Marmoren, Skarnen und Kalksilikaten (Abb. 16 a), in Pegmatiten und Ijolithen (Abb. 16 b) und in Alkali-Syeniten plutonischer bzw. oberflächennaher oder vulkanischer Herkunft (Abb. 16 c) vor. Für einen geringen Teil der ausgewählten Granate existiert keine Angabe der Paragenese, ein anderer Teil entstammt selteneren Paragenesen: Duniten, Serpentinitten und Serpentin-

Abb. 16 a-c . Analysen natürlicher Titangrandite in der Darstellung nach Meyer & Boyd (1972), erweitert für vierfach koordinierte Kationen.

Eingetragen sind die achtfach koordinierten Kationen (Dreieck Ca^{2+} , R^{2+} - Mn^{2+} , Fe^{2+} - Mg^{2+} mit $\text{R}^{2+} = \text{Na}^+$, K^+), die sechsfach koordinierten (Dreieck Fe^{3+} , R^{2+} - Al^{3+} Ti^{4+} mit $\text{R}^{2+} = \text{Fe}^{2+}$, Mg^{2+} und Mn^{2+}) und die vierfach koordinierten (Dreieck (Fe^{3+}) - (Al^{3+}) - $(\text{Si}^{4+}$, $4\text{H}^+)$).

Abb. 16 a zeigt Granate aus Marmoren, Skarnen, Kalksilikaten, Ultrabasiten und seltenen Paragenesen sowie Analysen ohne Angabe des Nebengesteins; Abb. 16 b Granate aus Pegmatiten und Ijolithen; Abb. 16 c Granate aus Alkali-Syeniten und Phonolithen. Symbole siehe Abb. 1 . Nummern siehe Tab 10. Berechnungsweise siehe Kap. X. 3 .

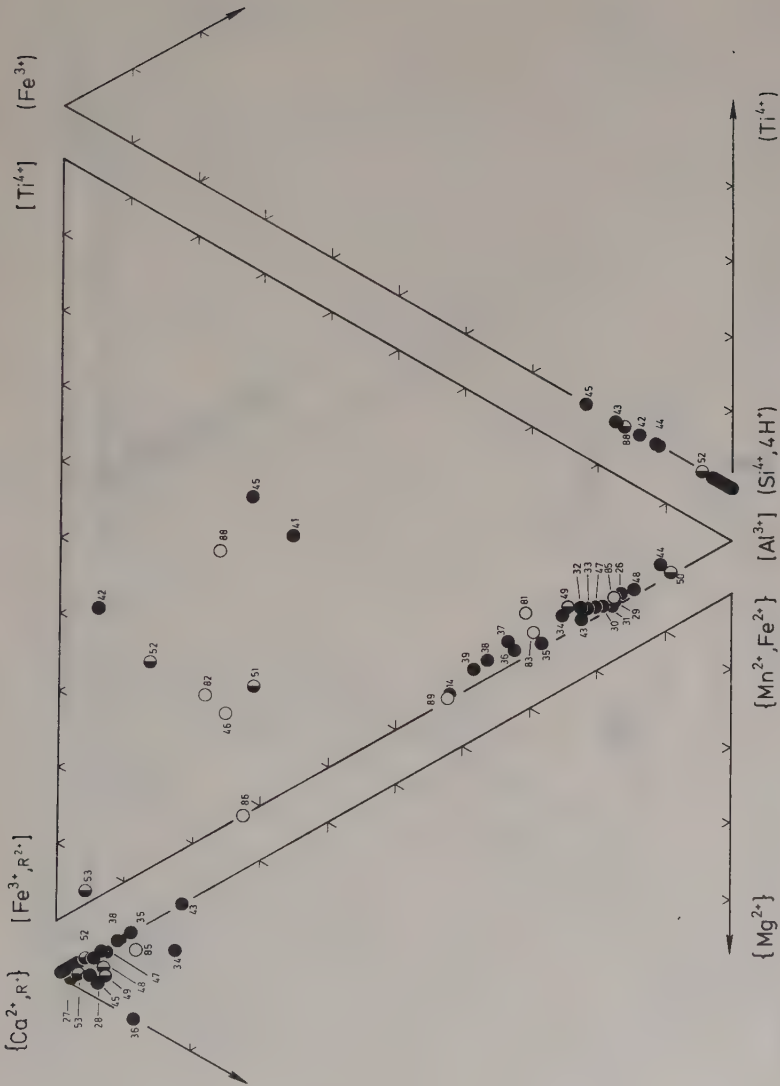


Abb. 16 a . Legende siehe S. 48 .

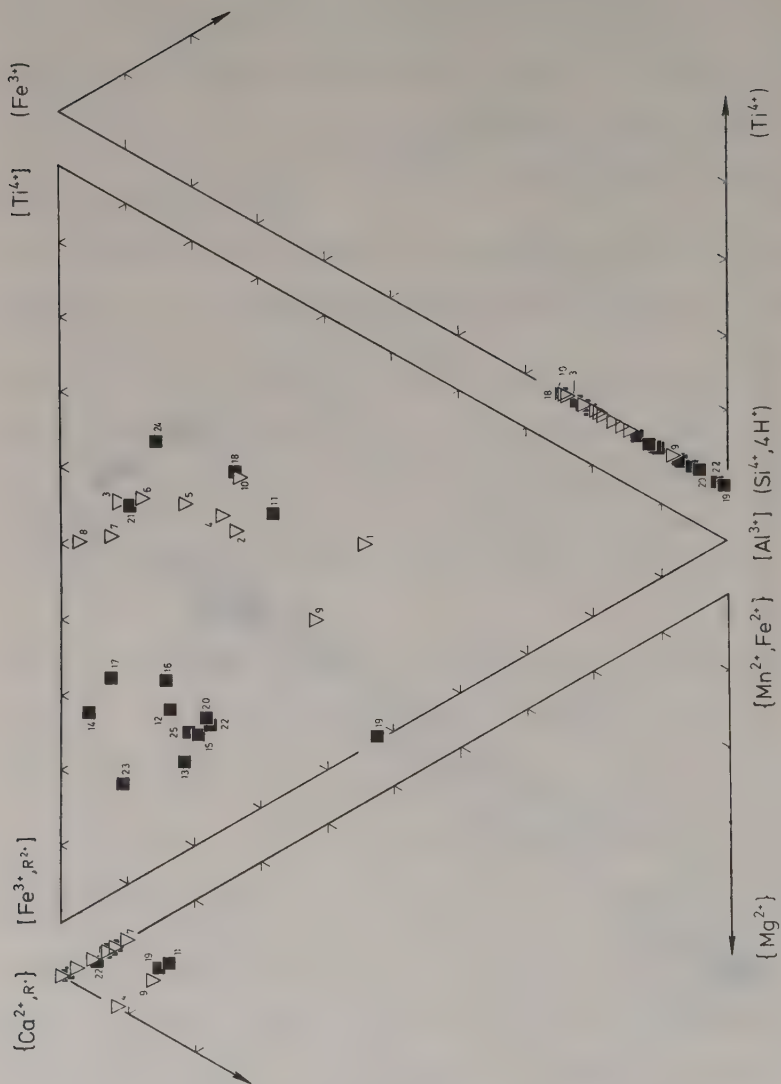


Abb. 16 b . Legende siehe S. 48 .

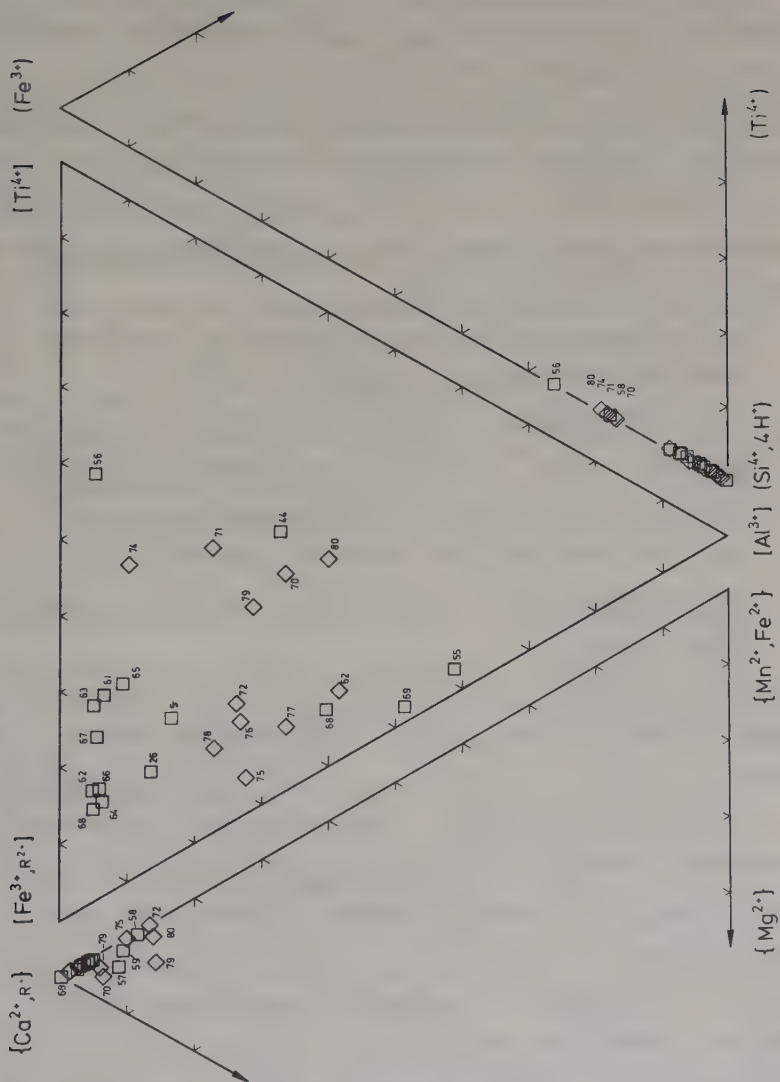


Abb. 16 c . Legende siehe S. 48 .

schiefern, bzw. den unter Nr. 81 - 85 aufgeführten Paragenesen (Abb. 16 a; Nr. siehe Tab. 10).

In den Marmoren, Skarnen und Kalksilikaten haben sich zumeist Grandite mit mäßigem oder niedrigem Titangehalt gebildet. Einige der eisenreicheren Grandite dieser Vorkommen enthalten jedoch ausgesprochen hohe Titangehalte. Die experimentellen Ergebnisse zeigen zwei Möglichkeiten auf:

1. Im Einphasengebiet entsteht der Granat der jeweiligen Ausgangszusammensetzung (siehe Abb. 12).
2. Im Mehrphasengebiet (Abb. 12) entsteht ein Granat, der mehr Fe^{3+} und Ti^{4+} enthält als das Ausgangsmaterial; die Zunahme ist abhängig von der Entstehungstemperatur. Es kann sich somit aus einer Ausgangszusammensetzung mit relativ niedrigem Titangehalt ein Granat mit hohem Titanandraditanteil bilden.

Ausführliche Angaben über die Paragenesen der Titangrandite dieser Gruppe sind spärlich. Der Granat mit dem höchsten Titangehalt (Nr. 45; 13,24 Gew. % TiO_2) entstammt einem Vorkommen in der Nähe von Dirbat Well, Sudan. Eindringen eines Norits in kalkreiche Sedimente verursachte eine Metamorphose mit Bildung von Titangrandit, Grossular, Diopsid, titanhaltigem Vesuvian und Wollastonit (Ruxton, 1956). Diese Paragenese deutet auf die erste Möglichkeit: Entstehung bei geeignetem Chemismus. Der hohe Oxidationszustand dieses und anderer Granate aus thermometamorphen Gesteinen beruht auf die Freisetzung von Sauerstoff aus Karbonat: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + 1/2 \text{O}_2$ (Huckenholz & Yoder, 1971) unter Anwesenheit von H_2O (Huckenholz, pers. Mitteilung).

Die andere große Gruppe der Titangranditparagenesen enthält Ijolithe, Pegmatite und Alkali-Syenite. Voraussetzung für die Bildung titanreicher Grandite ist hoher Fe^{3+} -Gehalt. Den Einfluß des Oxidationszustandes auf die Granatbildung verdeutlicht die von King (1965) beschriebene Ausscheidungsfolge der Ijolithe von Napak, Uganda:

Der Titangrandit entsteht erst, nachdem die Ausscheidungsfolge über Augit und hedenbergitreiche Pyroxene zu Pyroxenen mit hohem Ägiringehalt gelangt ist; also erst, nachdem das Magma relativ an Fe^{3+} reich geworden ist.

In den Nephelin-Syeniten von Itapirapua, Brasilien, die ebenfalls Titangrandite enthalten (Gomes, 1969), läßt sich eine ähnliche Ausscheidungsfolge der Klinopyroxene feststellen (Gomes, 1970).

Diese Ägirinreichen Pyroxene sind an Titan relativ verarmt im Vergleich zu Al-reichen Pyroxenen, die entsprechend ihrem Al-Gehalt mehr Titan einbauen können (Kushiro, 1960). Somit verdeutlichen die Analysen von King (1949) und Gomes (1970) neben solchen von Larsen & Jenks (1942), Erickson & Blade (1963) und Gold (1966), daß die Entstehung von titanreichem Granat durchaus oberflächennah geschehen kann; nach Kushiro (1960) ist nämlich der Gehalt an Calcium-Aluminium-Tschermaks-Molekül im Pyroxen ein Maß für die Entstehungstiefe.

Mit Titangrandit koexistiert in den alkalireichen Magmatiten neben Klinopyroxen zumeist Nephelin. Dieser dürfte unter Berücksichtigung des Gesteinschemismus (Siliziumdefizit und reiches Angebot an Alkalien) als Foid Anorthit vertreten. Tritt Meli-

lith in der Paragenese auf, so handelt es sich nicht um reinen Gehlenit, sondern um ein Mischglied der Reihe Äkermanit - Gehlenit - Sodamelilith mit Äkermanit-Vormacht. Wollastonit ist ebenfalls häufig Bestandteil von Alkali-Gesteinen.

Damit entspräche die experimentell gefundene Phasenassoziation $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{An} + \text{Geh} + (\text{Wo}/\text{Pwo}) + \text{fat}_{\text{ss}}$ einer natürlichen Paragenese $\text{Gra}_{\text{ss}} + \text{Nephelin} (+ \text{Alkalifeldspat bei den Nephelin-Syeniten}) + \text{Melilith} + \text{Wo} + \text{Klinopyroxen}_{\text{ss}}$. Eine Paragenese dieser Art wird nicht berichtet; es werden nur Paragenesen, die einen Teil der aufgeführten Minerale enthalten, genannt.

Aus diesen koexistierenden Mineralen läßt sich ableiten, daß sich der Titangrandit in diesen Gesteinen bei hohen Temperaturen gebildet hat; der Titangehalt der Grandite ist somit abhängig von der Entstehungstemperatur (ohne Berücksichtigung des Druckes). Die Art der Zonierung ist ein weiteres Indiz für die Entstehung bei hohen Temperaturen. So nimmt der Titangehalt der Grandite aus dem Vorkommen bei Napak, Uganda, nach außen ab; der Rand ist andraditreich (Howie & Woolley, 1968; siehe auch Gomes, 1969, Anal.-Nr. 60 -67 und Frisch, 1971, Anal.-Nr. 75 - 76). Im Gegensatz zu der von King (1965) vertretenen Meinung kann der titanreiche Kern auch aus Schmelze kristallisiert sein: Nach den experimentellen Ergebnissen kann Gra_{ss} mit Schmelze koexistieren (siehe Abb. Abb. 13). Messungen der Liquidustemperaturen von vergleichbaren Alkali-Vulkaniten bestätigen die erforderlichen hohen Temperaturen (Tilley et al., 1965). Bei der Entstehung der titanarmen Randzone kann es sich um Subsolidusreaktionen handeln:

Häufig sind die Vorkommen von Ijolithen, z. T. auch von Alkali-Syeniten, mit Karbonatiten verbunden; Anwesenheit von CO_2 in der Gasphase erhöht den Solidus von Gesteinen deutlich (Milhollen, 1971).

IX. Z U S A M M E N F A S S U N G

Die Analysen natürlicher Titangrandite zeigen, daß diese Granate in erster Linie Mischkristalle der Komponenten Andradit, Grossular und Titangranat sind.

Ziel dieser Arbeit war es, die Titanaufnahme in aluminiumhaltige Grandite zu untersuchen. Die Studien wurden daher entlang der Konoden $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (Titangrossular) und $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (Grossular) - $\text{Ca}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Si}_{1,58}\text{Ti}_{1,42}\text{O}_{12}$ (Titanandradit) vorgenommen. Sie zeigen folgende Ergebnisse:

Entlang der Konode Grossular-Titangrossular kann Grossular bis 10 Gew.% Titangrossularkomponente aufnehmen. Grossular ist bei 1 atm bis 855°C stabil (nach Extrapolation der Resultate der Reaktion $\text{Gro} \rightleftharpoons \text{An} + \text{Geh} + \text{Wo}$ bei 0,2 kbar, 0,5 kbar und 1,0 kbar). Durch Titaneinbau nimmt die Stabilität bis 880°C bei 1 atm zu (Zusammensetzung $\text{Gro}_{90}\text{Ti}-\text{Gro}_{10}$). Durch Untersuchungen bei hohen Temperaturen konnte ein Schema der quaternären Liquidusbeziehungen für einen Teil des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ konstruiert werden.

Entlang der Konode Grossular-Titanandradit herrscht unterhalb 855°C und 1 atm vollständige Mischbarkeit. Die Stabilität des Granatmischkristalles nimmt in Richtung Titanandradit zu höheren Temperaturen hin zu und erreicht bei 1313°C ein Maximum. In den Zerfallsassoziationen besitzt der neu gebildete Granat geringeren Grossulargehalt, bzw. höheren Titanandraditanteil als die Ausgangszusammensetzung.

In dem System Grossular-Andradit-Titanandradit (Huckenholz, 1969) - Titangrossular ist Gra_{ss} unterhalb 855°C und 1 atm im Bereich $\text{Gro}_{100}\text{-Andr}_{100}\text{-Andr}_{48}\text{Ti-Andr}_{52}\text{-Gro}_{90}\text{Ti-Gro}_{10}$ stabil. Die Oberfläche der Gra_{ss} -Zerfallsassoziatio- n zeigt eine Zunahme der Temperatur in Richtung höheren Titangehalt. Gra_{ss} , An, Geh, Wo/Pwo, Pv, Hämatit und fat_{ss} bilden die Zerfallsassoziatio- nen; Gra_{ss} , Geh, Pwo, Pv und fat_{ss} sind Liquidus- phasen des Systems.

Die experimentellen Ergebnisse lassen darauf schließen, daß in der Natur hoh titanhaltige Grandite unter folgenden Bedin- gungen entstehen:

1. bei entsprechendem Ausgangschemismus im Gra_{ss} -Bereich unter relativ niedrigen Temperaturen (Granate aus Marmoren, Skarnen und Kalksilikaten)
2. bei niedrigem Titangehalt der Ausgangszusammensetzung, je- doch entsprechend höherer Temperatur im Mehrphasengebiet als Liquidus oder Subsolidusphase (Granate aus Pegmatiten, Ijolithen, Alkali-Syeniten und Phonolithen).

X. A N H A N G

X. 1. Gitterkonstantenbestimmung von Granat

Die Gitterkonstantenbestimmung wurde nach Huckenholz et al., 1974, bzw. Huckenholz & Knittel, 1975, vorgenommen:

Für eine Bestimmung der Gitterkonstante von Granat genügt auf Grund seiner kubischen Struktur die Messung eines einzigen geeigneten Reflexes. Der Reflex (642) wurde wegen des hohen Winkels und seiner Intensität dazu verwendet, in verschiedenen Fällen wurde die Gitterkonstante zur Kontrolle am Reflex (640) mitbestimmt (Huckenholz et al., 1974).

Die Messungen wurden am Philips-Röntgendiffraktometer durchgeführt. Der Winkelbereich der beiden Reflexe beträgt für CuK_α -Strahlung ca. $53,5 - 58,5^\circ$ entsprechend Gitterkonstanten von $11,85 - 12,25 \text{ \AA}$. Um größere Genauigkeit zu erreichen, wurde der Probe eine Eichsubstanz beigemischt. Damit sich die Reflexe von Granat und Eichsubstanz nicht überschneiden, gelangte Si oder KBrO_3 als Eichsubstanz zur Verwendung. Der Reflex (311) von Si liegt bei $2^\circ\theta = 56,174$ (Huckenholz & Yoder, 1971), der Reflex (024) von KBrO_3 liegt bei $2^\circ\theta = 57,391$ (Huckenholz, 1969), jeweils bei CuK_α -Strahlung.

Der Winkelbereich, in dem die Reflexe von Granat und Eichsubstanz auftreten, wurde mit einer automatischen Schrittzähleinrichtung in Schritten von $2^\circ\theta = 0,01^\circ$ abgefahren, die Zähldauer betrug jeweils 20 sec pro Schritt. Die Be-

stimmung des Schwerpunktes der einzelnen Reflexe erfolgte nach der Formel:

$$\vartheta_{\bar{s}} = \vartheta_1 - \frac{1}{2} \Delta \vartheta - \frac{\sum_{i=1}^n (i-1) y_i \Delta \vartheta}{\sum_{i=1}^n y_i}$$

y_i bedeutet hier Impulsrate des jeweiligen Schrittes, abzüglich dem Untergrund

ϑ_1 ist der Anfangswinkel

Der Untergrund wurde aus zehn genügend weit von den Reflexen entfernten Impulsen bestimmt; Beginn und Ende des Reflexes läßt sich durch diejenige Zahl festlegen, die größer ist als die Summe von Untergrund und dem Vierfachen der Standardabweichung des Untergrundes. Der Winkel des Granatreflexes wurde anhand der Differenz von Standardwert und gemessenen Wert der Eichsubstanz korrigiert.

Die Gitterkonstante von Granat läßt sich nach dieser Methode auf $\pm 0,003 \text{ \AA}$ genau bestimmen. Die Meßgenauigkeit verringert sich etwas, wenn andere Phasen in der Probe vorhanden sind und somit die Intensität des Granatreflexes vermindern oder ihn sogar überlagern.

X. 2. Bestimmung der Lichtbrechung von Granat

Zur Bestimmung der Lichtbrechung wurde der Granat in Flüssigkeiten hoher Lichtbrechung (Fa. Cargille, USA.) eingebettet. Die Gleichheit der Lichtbrechung von Flüssigkeit und Granat wurde mit positiven Phasenkontrast und mit Grenzdunkelfeld

untersucht. Falls erforderlich, wurden geeignete Flüssigkeiten mehrmals gemischt und somit ihre Lichtbrechung an die des Granates angenähert.

Bei $n = 1,73$ sind Unterschiede in der Lichtbrechung von ca. 0,002 bemerkbar, bei $n = 2,00$ nur noch Unterschiede von 0,004 bis 0,005. Zunahme der Eigenfarbe von Granat und Flüssigkeit bedingen diese Vergrößerung des Meßfehlers.

Die Lichtbrechung der Flüssigkeit wurde bis zu einer Höhe von $n = 1,873$ mit Hilfe des Abbé-Refraktometers bestimmt; der Fehler beträgt hierbei ca. $\pm 0,0001$. Die Bestimmung höherer Lichtbrechung erfolgte mit dem Jelley-Refraktometer; der Fehler beträgt ca. $\pm 0,003$.

Neben direkter Messung läßt sich die Lichtbrechung von Granatmischkristallen rechnerisch ermitteln. Das Verfahren nach Gladstone-Dale (Jaffe, 1956) wurde nicht angewandt. Mit Hilfe der Lorentz-Lorenz-Gleichung (McConnell, 1964) läßt sich eine bessere Übereinstimmung mit den Werten erzielen, die an Granat gemessen wurden (Virgo & Huckenholz, 1974). Hierzu sind neben chemischer Zusammensetzung und Gitterkonstante des Granates auch die ionaren Refraktivitäten (Beitrag eines Ions zur Lichtbrechung) erforderlich. Zusätzlich zu den bei McConnell (1964) angegebenen Werten für Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Si^{4+} und O^{2+} kam eine Refraktivität von $7,98 \pm 1,31$ für Ti^{4+} zur Verwendung (Virgo & Huckenholz, 1974). Damit besitzt Ti^{4+} von den oben genannten Ionen den höchsten Wert sowohl der Refraktivität als auch des Fehlerbereichs; so enthält z. B. die Refraktivität von Fe^{3+} , die mit einer Höhe von 5,90 vergleichbar ist, nur eine Unge-

nauigkeit von $\pm 0,25$. Dies erklärt zum Teil die Abweichungen zwischen gemessener und berechneter Lichtbrechung (weitere Ursachen siehe Kap. IV).

X. 3. Darstellung der Analysen natürlicher Titangrandite

Die natürlichen Granate beinhalten eine Vielzahl von Elementen (siehe Einführung). Überschreiten diese einen gewissen Betrag, so müssen sie bei der Berechnung bzw. Darstellung als Granatkomponente berücksichtigt werden. Auf diese Weise wurden bisher 19 Endglieder gefordert (Rickwood, 1968). Nicht alle sind jeweils zur Berechnung nötig; baut sich jedoch ein Granat aus nur fünf solcher Endglieder auf, so gibt es 120 verschiedene Wege, ihn darin auszudrücken. Je nach Reihenfolge ergeben sich Werte, die sich z. T. beträchtlich unterscheiden können. Auf Grund dieser Mehrdeutigkeiten schlägt Rickwood (1968) ein einheitliches Rechenschema vor.

Einen anderen Weg haben Meyer & Boyd (1972) aufgezeigt. Sie verzichten vollständig auf die Berechnung von Endgliedern; stattdessen betrachten sie die Variation der Ionen bezüglich der Gitterplätze. Diese Methode läßt eine übersichtlichere Darstellung der Analysen zu. Wählt man Dreiecksdiagramme, so läßt sich für jeden Gitterplatz die Variation von drei Ionen, insgesamt also von neun Ionen untersuchen; bei einer Betrachtung von Endgliedern stehen hingegen maximal vier Plätze (in einem Tetraeder) zur Verfügung.

Meyer & Boyd (1972) haben nur Kationen in sechs- und achtfacher Koordination dargestellt. Für die Titangrandite wurde hier wegen ihres Si-Defizites ein Diagramm der Kationen in tetraedrischer Koordination hinzugefügt. Zur Berechnung wurde die Anzahl der Kationen auf 24 Sauerstoffe bezogen; die Kationen wurden folgendermaßen auf die Gitterplätze aufgeteilt (die Nummern entsprechen der Reihenfolge, in der die Gitterplätze aufgefüllt wurden):

Vierfach koordinierte Kationen; $(Z) = 6,0 \pm 0,1$ *

1. $\text{Si}^{4+} + 4 \text{H}^+$
2. Fe^{3+}
3. Ti^{4+}
4. Al^{3+}

Achtfach koordinierte Kationen; $\{X\} = 6,0 \pm 0,1$ *

5. $\text{Ca}^{2+} + \text{R}^+$ mit $\text{R}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+$
6. Mn^{2+}
7. Fe^{2+}
8. Mg^{2+}

Sechsfach koordinierte Kationen $[Y] = 4,0 \pm 0,1$ *

9. Rest Al^{3+}
10. Rest Ti^{4+}
11. Rest Fe^{3+}
12. Rest R^{2+} mit $\text{R}^{2+} = \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$.

Im Einzelnen waren für die Reihenfolge der Ionenverteilung und der Zusammenfassung folgende Gründe maßgebend:

Zwischen Grossular und Hydrogrossular herrscht vollständige

* Eine Analyse wurde nicht berücksichtigt, wenn die Anzahl der Kationen die Zahl 6 bzw. 4 um mehr als $\pm 0,1$ überschritt.

Mischbarkeit, also kompletter Austausch von Si^{4+} und 4H^+ (Flint et al., 1941); ebenso sind Andradit und Hydroandradit mischbar (Flint et al., 1941). Nach Virgo & Huckenholz (1974) besetzt Fe^{3+} freie Tetraederplätze; Ti^{4+} nimmt vorwiegend Oktaederplätze und nur in geringem Maße Tetraederplätze ein (diese Menge entspricht dem Einbau von ca. 7,5 Gew.% Titangrossularkomponente in Grossular). Al^{3+} kann in Silikaten, so z. B. den Pyroxenen, tetraedrische Koordination einnehmen.

Bezüglich der achtfach koordinierten Kationen wurde Ca^{2+} , Na^+ und K^+ wegen ihrer Größe zusammengefaßt; Mg^{2+} wurde auf Grund der geringen Größe von Mn^{2+} und Fe^{2+} abgetrennt.

Nach Auffüllung der (Z)- und {X}-Plätze werden auf die sechsfach koordinierten Plätze nur mehr Reste verteilt. Sie wurden auf folgende Weise aufgeteilt: Die Eckpunkte des Dreieckes wurden hinsichtlich der untersuchten Konoden gewählt, so soll Al^{3+} dem Aluminium im Grossular entsprechen, Fe^{3+} dem Eisen im Andradit und Ti^{4+} dem Teil des Titans, das Titangranate in Oktaederplätze einbauen. Der Rest der zweiwertigen Kationen, die sich nicht auf achtfach koordinierte Plätze verteilt, wurde dem Fe^{3+} zugeordnet (siehe Abb. 16 a - c).

XI. T A B E L L E N

Tabelle 1 . Chemische Zusammensetzung von Phasen dieser Untersuchung. Atomgewichte nach American Chemical Society 1929 .

Zusammensetzung	Abkürzung	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
Grossular Ca ₃ Al ₂ Si ₃ O ₁₂	Gro	37,35	22,64		40,00	
Andradit CaFe ³⁺ ₂ Si ₃ O ₁₂	Andr	33,11		31,43	35,46	
Titangrossular Ca ₃ Al ₂ Ti ₃ O ₁₂	Ti-Gro	32,99	19,99			47,02
Titanandradit (Huckenholz, 1969) Ca ₃ Fe ³⁺ ₂ Ti ₃ O ₁₂		29,64		28,13		42,23
Titanandradit dieser Untersuchung Ca ₃ Fe ³⁺ ₂ Si _{1,58} Ti _{1,42} O ₁₂	Ti-Andr	31,38		29,77	17,73	21,12
Wollastonit/ Pseudowollastonit CaSiO ₃	Wo/ Pwo	48,28			51,72	
Perowskit CaTiO ₃	Pv	41,24				58,76
Anorthit CaAl ₂ Si ₂ O ₈	An	20,16	36,65		43,19	
Gehlenit Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	Geh	40,91	37,19		21,90	
Ferrifassait CaFe ³⁺ ₂ AlSiO ₆	fat _{ss}	22,71	20,64	32,33	24,32	
Hibonit CaAl ₁₂ O ₁₉	CA ₆	88,40	91,60			
Corund Al ₂ O ₃	Cor		100,00			

T A B E L L E 2

Untersuchungsergebnisse bei Bestimmung der Reaktion:

Grossular = Anorthit + Gehlenit + Wollastonit

T, °C	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukte
$P_{H_2O} = 1,00 \pm 0,02 \text{ kbar}$			
800	8 d	gl	Gro
850	9 d	gl	Gro
		1 gl + 1 xxx	Gro
		9 xxx + 1 gl	Gro
870	11 d	xxx	Gro, Sp. v. Geh
		9 xxx + 1 Gro	Gro, Sp. v. Geh
890	10 d	gl	Gro, Sp. v. Geh
		9 xxx + 1 Gro	Gro, Sp. v. Geh
		1 xxx + 1 gl	Gro, Sp. v. Geh
	42 d	gl	An+Geh+Wo
		9 xxx + 1 Gro	An+Geh+Wo, Sp. v. Gro
		9 Gro + 1 xxx	An+Geh+Wo; Reaktion zu xxx
900	28 d	1 gl + 1 xxx	An+Geh+Wo
		9 xxx + 1 Gro	An+Geh+Wo
		9 Gro + 1 xxx	An+Geh+Wo, Gro-Reste
910	11 d	1 gl + 1 xxx	An+Geh+Wo
		9 xxx + 1 Gro	An+Geh+Wo, Gro-Reste
		Gro	An+Geh+Wo, Gro-Reste

T, °C	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukte
$P_{H_2O} = 0,50 \pm 0,02$ kbar			
850	7 d	gl	Gro
870	14 d	xxx	Gro, Reste v. An+Geh+Wo
		9 xxx + 1 Gro	Gro, An+Geh+Wo, keine Reaktion
880	83 d	xxx	An+Geh+Wo, Sp. v. Gro, keine Reaktion
		9 Gro + 1 xxx	Gro, An+Geh+Wo, keine Reaktion
890	42 d	gl	An+Geh+Wo
		1 gl + 1 xxx	An+Geh+Wo
		Gro	An+Geh+Wo
$P_{H_2O} = 0,20 \pm 0,02$ kbar			
750	14 d	gl	Gro
800	14 d	gl	Gro
820	11 d	Gro	Gro
		9 xxx + 1 Gro	Gro, Reste v. An+Geh+Wo
830	11 d	1 xxx + 1 gl	Gro, Reste v. An+Geh+Wo
		9 xxx + 1 Gro	Gro, Reste v. An+Geh+Wo
		Gro	Gro, Sp.v. Geh, keine Reaktion
840	13 d	1 xxx + 1 gl	Gro, Reste v. An+Geh+Wo
		9 Gro + 1 xxx	Gro, Sp. v. Geh, An
		9 xxx + 1 Gro	Gro, Reste v. An+Geh+Wo
850	21 d	1 xxx + 1 gl	An+Geh+Wo, Gro
		9 xxx + 1 Gro	An+Geh+Wo, Gro
		Gro	Gro, Sp. v. Gehl, An

T, °C	Dauer	Ausgangsmaterial	Reaktionsprodukte
$P_{H_2O} = 0,20 \pm 0,02 \text{ kbar}$			
860	33 d	1 xxx + 1 gl	An+Geh+Wo, Sp. v. Gro?
		9 xxx + 1 Gro	An+Geh+Wo, Gro
		9 Gro + 1 xxx	Gro, An+Geh+Wo
870	56 d	gl	An+Geh+Wo
		9 xxx + 1 Gro	An+Geh+Wo, Gro, keine Reaktion
		9 Gro + 1 xxx	Gro, An+Geh+Wo, keine Reaktion

Versuche bei 1 atm

830	31 d	gl	80% Glasreste, 20% An+Geh+Wo
870	31 d	gl	20% Glasreste, 80% An+Geh+Wo

Versuche mit grossularreichem Granat (Boettcher)) als
Ausgangszusammensetzung:

900	42 d		An+Geh+Wo, Granatreste
880	28 d		An+Geh+Wo, Granatreste
860	28 d		Granat, Sp. v. Wo
840	28 d		Granat, Sp. v. Geh
820	28 d		Granat, Sp. v. Wo

T A B E L L E 3

Gitterkonstante und Lichtbrechung von Grossular

T, °C	P, kbar	Gitterkonstante (in Å)	Lichtbrechung
Synthetischer Grossular $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$			
750	0,20	11,850	1,730
800	0,20	11,849	
840	0,20	11,843	
860	0,20	11,847	
850	0,50	11,848	1,729
850	1,00	11,850	1,729
870	1,00	11,848	1,729
890	1,00	11,850	

Natürlicher Grossular, Material Boettcher (1970)

820	1,00	11,856	
840	1,00	11,855	
860	1,00	11,850	
880	1,00	11,854	
900	1,00	11,867	
11,868 : Ausgangsmaterial			

Temperatur	Dauer	Ausgangs-	Reaktionsprodukte
°C		material	

1245	1 d	gl	Geh+An+Pwo, Sp. v. L
1230	1 d	gl	Geh+An+Pwo
1210	4 d	gl	Geh+An+Pwo, kein Pv

1360	3 h	gl	L
1355	90 min	gl	L+Sp. v. Geh
1350	90 min	gl	L+Geh (reichlich)
1280	2 h	gl	L+Geh
1270	4 d	gl	L+Geh+An
1250	2 h	gl	L+Geh+An
1245	2 d	gl	L+Geh+An+Pwo
1230	1 d	xxx	L+Geh+An+Pwo, kein Pv
1220	7 d	gl	An+Geh+Pwo+Pv
1170	14 d	xxx	An+Geh+Pwo+Pv, etwas Wo
1160	14 d	xxx	An+Geh+Wo+Pv, etwas Pwo
1140	14 d	xxx	An+Geh+Wo+Pv
920/0,5kbar	14 d	Gra+xxx	An+Geh+Wo+Pv, Reaktion zu xxx
		gl+xxx	An+Geh+Wo+Pv
900/0,5kbar	7 d	Gra+xxx	An+Geh+Wo+Pv, Reaktion zu xxx
		gl+xxx	An+Geh+Wo+Pv
890/0,5kbar	28 d	Gra+xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Wo
		gl+xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Wo

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
950/1 kbar	7 d	gl	An+Geh+Wo+Pv
920/1 kbar	7 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Wo, Sp.v. Pv
890/1 kbar	56 d	Gra+xxx	Gra _{ss} , etwas Geh, An, Wo-Sp.
		gl +xxx	Gra _{ss} , etwas Geh, An, Wo-Sp.
800/1 kbar	18 d	gl	Gra _{ss}
750/1 kbar	13 d	xxx	Gra _{ss}
750/2 kbar	7 d	gl	Gra _{ss}

Zusammensetzung: Grossular₉₀Titangrossular₁₀

1365	3 h	gl	L
1360	2 h	gl	L+Sp.v. Geh
1270	2 d	gl	L+Geh
1260	6 d	gl/xxx	L+Geh+Sp.v. An
1250	2 d	gl/xxx	L+Geh+An+Pv
1240	3 h	gl	L+Geh+An+Pv, kein
1235	90 min	gl	L+Geh+An+Pv+Sp.v. Pwo
1230	1 d	xxx	
1225	1 d	xxx	An+Geh+Pwo+Pv, keine L
1175	14 d	xxx	An+Geh+Pwo+Pv
1160	14 d	xxx	An+Geh+Wo+Pv, Sp.v. Pwo
1140	14 d	xxx	An+Geh+Wo+Pv
920/0,5kbar	14 d	Gra+xxx	An+Geh+Wo+Pv
		gl+xxx	An+Geh+Wo+Pv
905/0,5kbar	32 d	Gra+xxx	An+Geh+Wo+Pv, Reaktion zu xxx
		gl+xxx	An+Geh+Wo+Pv
890/0,5kbar	14 d	Gra+xxx	Gra _{ss} sowie An+Geh+Wo+Pv
		gl+xxx	Gra _{ss} sowie An+Geh+Wo+Pv
930/1 kbar	11 d	Gra+xxx	An+Geh+Wo+Pv
		gl+xxx	An+Geh+Wo+Pv
920/1 kbar	7 d	gl+xxx	Gra _{ss} sowie An+Geh+Wo+Pv
		xxx	Gra _{ss} sowie An+Geh+Wo+Pv

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
890/1 kbar	49 d	Gra+xxx gl+xxx	Gra _{ss} , etwas Geh, An Gra _{ss} , etwas Geh, An
800/1 kbar	19 d	gl	Gra _{ss}
750/1 kbar	14 d	gl	Gra _{ss}
750/2 kbar	7 d	gl	Gra _{ss}

Zusammensetzung: Grossular₈₀Titangrossular₂₀

1400	30 min	xxx	L
1390	90 min	gl	L, p.v. Pv
1385	8 h	gl	L. Sp.v. Pv
1380	90 min	gl	L+Pv
1375	2 h	gl	L+Pv+Sp.v. Geh
1370	3 h	gl	L+Geh+Pv
1290	1 d	gl	L+Geh+Pv
1280	90 min	gl	L+Geh+Pv+Sp.v. An
1270	1 d	xxx	L+Geh+Pv+Sp.v. An
1235	1 d	xxx	L+An+Geh+Pv
1230	1 d	xxx	L+An+Geh+Pv, Sp.v. Pwo
1225	1 d	xxx	An+Geh+Pwo+Pv, Sp.v. L
1220	7 d	gl	An+Geh+Pwo+Pv, keine L
1160	14 d	xxx	An+Geh+Wo+Pv, Sp.v. Pwo
1140	14 d	xxx	An+Geh+Wo+Pv
920/1 kbar	7 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
890/1 kbar	7 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
800/1 kbar	28 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
750/1 kbar	19 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
750/2 kbar	12 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pv

Zusammensetzung: Grossular₇₀Titangrossular₃₀

1440	30 min	xxx	L+Pv
1390	2 h	gl	L+Pv
1385	2 h	gl	L+Pv+Gehl-Sp.

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
1380	30 min	xxx	L+Geh+Pv
1290	1 d	xxx	L+Geh+Pv
1285	1 d	xxx	L+Geh+Pv, Sp.v. An
1280	2 d	xxx	L+An+Geh+Pv
1230	2 d	xxx	L+An+Geh+Pv, Sp.v. Pwo
1225	1 d	xxx	An+Geh+Pwo+Pv, Sp.v. L
1220	1 d	gl	An+Geh+Pwo+Pv, keine L
1160	14 d	xxx	An+Geh+Wo+Pv, Sp.v. Pwo
1140	14 d	xxx	An+Geh+Wo+Pv
920/1 kbar	7 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pv, Wo-Reste
890/1 kbar	7 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
800/1 kbar	28 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
750/1 kbar	19 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
750/2 kbar	14 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pv

Zusammensetzung: Grossular₆₀Titangrossular₄₀

1420	30 min	xxx	L+Pv
1390	2 h	gl	L+Pv
1380	1 h	xxx	L+Geh+Pv
1320	2 d	xxx	L+Geh+Pv
1310	2 d	xxx	L+An+Geh+Pv
1230	3 d	xxx	L+An+Geh+Pv
1220	7 d	gl	An+Geh+Pwo+Pv, keine L
890/1 kbar	8 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
800/1 kbar	14 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
750/1 kbar	14 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
750/2 kbar	9 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pv

Zusammensetzung: Grossular₅₀Titangrossular₅₀

1400	30 min	xxx	L+Pv
1390	30 min	xxx	L+Pv
1380	30 min	xxx	L+Geh+Pv

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
1320	2 d	xxx	L+Geh+Pv
1310	1 d	xxx	L+An+Geh+Pv
1230	3 d	xxx	L+An+Geh+Pv
1220	19 d	xxx	An+Geh+Pwo+Pv
1170	14 d	xxxx	An+Geh+Pwo+Pv
890/1 kbar	8 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
800/1 kbar	14 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
750/1 kbar	14 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pv
750/2 kbar	16 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pv

Zusammensetzung: Grossular₄₀Titangrossular₆₀

1440	1 h	xxx	L+Pv+CA ₆ -Sp.
1390	30 min	xxx	L+Pv+CA ₆ -Sp.
1380	30 min	xxx	L+Pv+CA ₆ -Sp.+Geh
1360	12 h	xxx	L+Pv+CA ₆ -Sp.+Geh
1320	1 d	xxx	An+Geh+Pv+CA ₆ -Sp.
800/1 kbar	14 d	xxx	An+Geh+Pv+CA ₆ -Sp.

Zusammensetzung: Grossular₃₀Titangrossular₇₀

1420	1 d	xxx	L+Pv+CA ₆
1400	30 min	xxx	L+Pv+CA ₆
1390	1 d	xxx	L+Pv+CA ₆ +Geh-Sp.
1330	1 d	xxx	L+Pv+CA ₆ +Geh
1320	1 d	xxx	An+Geh+Pv+CA ₆
800/1 kbar	15 d	xxx	An+Geh+Pv+CA ₆

Zusammensetzung: Grossular₂₀Titangrossular₈₀

1420	1 d	xxx	L+Pv+CA ₆
1400	1 d	xxx	L+Pv+CA ₆
1390	1 d	xxx	L+Pv+CA ₆ +Geh-Sp.

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
------------------	-------	-----------------------	-------------------

1330	1 d	xxx	L+Pv+CA ₆ +Geh
1320	3 d	xxx	An+Geh+Pv+CA ₆
800/1 kbar	15 d	xxx	An+Geh+Pv+CA ₆

Zusammensetzung: Grossular₁₀Titangrossular₉₀

1420	10 h	xxx	L+Pv+CA ₆
1400	1 d	xxx	L+Pv+CA ₆
1380	1 d	xxx	L+Pv+CA ₆ +Geh
1350	3 d	xxx	L+Pv+CA ₆ +Geh
1320	3 d	xxx	An+Geh+Pv+CA ₆
800/1 kbar	14 d	xxx	An+Geh+Pv+CA ₆

Zusammensetzung: Grossular₇Titangrossular₉₃

1420	1 h	xxx	L+Pv+CA ₆ +Cor
1400	30 min	xxx	An+Pv+CA ₆ +Cor, L?
1380	1 d	xxx	An+Pv+CA ₆ +Cor

Zusammensetzung: Grossular₀Titangrossular₁₀₀

1500	30 min	xxx	Pv+Cor
800/1 kbar	14 d	xxx	Pv+Cor

T A B E L L E 5

Gitterkonstanten von Granatmischkristallen entlang
der Konode Grossular - Titangrossular

Zusammensetzung	750° 2 kbar	750° 1 kbar	800° 1 kbar	890° 1 kbar	920° 1 kbar
Gro ₉₅ Ti-Gro ₀₅	11,884 ^a	11,875 ^a	11,872 ^a	11,878 ^a	11,877 ^b
Gro ₉₀ Ti-Gro ₁₀	11,907 ^a	11,903 ^a	11,896 ^a	11,895 ^a	11,884 ^a
Gro ₈₀ Ti-Gro ₂₀	11,905 ^c	11,916 ^c	11,895 ^c	11,896 ^c	11,899 ^c
Gro ₇₀ Ti-Gro ₃₀	11,889 ^c	11,902 ^c	11,894 ^c	11,896 ^c	11,897 ^c
Gro ₆₀ Ti-Gro ₄₀	11,907 ^c	11,903 ^c	11,894 ^c	11,896 ^c	

Phasenassoziation: ^a = Gra_{ss}
^b = Gra_{ss} + An + Geh + Wo
^c = Gra_{ss} + An + Geh + Pv

T A B E L L E 6

Lichtbrechung von Granatmischkristallen entlang
der Konode Grossular - Titangrossular, synthetisiert
bei 800°C und 1 kbar

Zusammensetzung	Lichtbrechung
Gro ₉₅ Ti-Gro ₀₅	1,739 ± 0,003
Gro ₉₀ Ti-Gro ₁₀	1,751 ± 0,003

T A B E L L E 7

Untersuchungsergebnisse entlang der Konode Grossular -
Titanandradit

Temperatur Dauer Ausgangs- Reaktionsprodukte
°C material

Zusammensetzung: Grossular₉₅Titanandradit₀₅

1340	4 h	gl	L
1325	30 min	xxx	L+Sp.v. Geh
1315	30 min	xxx	L+Geh
1270	6 d	xxx	L+Geh
1265	2 d	gl	L+Geh+An
1260	4 d	xxx	L+Geh+An
1255	3 d	gl	L+Geh+An, Pwo-Sp.
1250	1 d	xxx	L+Geh+An+Pwo
1225	7 d	xxx	L+Geh+An+Pwo
1220	8 d	gl	Geh+An+Pwo, keine L
1190	14 d	gl	Geh+An+Pwo+Sp.v.Gra _{ss} + Sp.v.fat _{ss}
1150	21 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss} , Sp.v.
1140	23 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Wo+fat _{ss}
800/1kbar	14 d	gl	Gra _{ss}

Zusammensetzung: Grossular₉₀Titanandradit₁₀

1330	3 h	gl	L
1325	30 min	gl	L+Sp.v. Geh
1320	30 min	gl	L+Geh
1250	1 d	xxx	L+Geh
1245	2 d	gl	L+Geh, Sp.v. An
1240	3 h	gl	L+Geh+An+Pwo
1213	8 d	xxx	L+Geh+An+Pwo

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
1205	d	xxx	L i.Sp.+Geh+An+Pwo+fat _{ss}
1200	9 d	xxx	L i.Sp.+Geh+An+Pwo+fat _{ss}
1190	14 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss}
1150	21 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss} ⁺ Sp.v. Wo
1140	23 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Wo+fat _{ss}
800/1kbar	14 d	gl	Gra _{ss}

Zusammensetzung: Grossular₈₀Titanandradit₂₀

1310	30 min	gl	L
1305	15 min	gl	L+Sp.v. Geh
1300	30 min	gl	L+Geh
1225	4 d	xxx	L+Geh
1213	8 d	xxx	L+Geh+Pwo+Sp. .An+Sp.v.fat _{ss}
1210	1 h	gl	L+Geh+An+Pwo+Sp.v.fat _{ss}
1205	3 h	xxx	L+Geh+An+Pwo+fat _{ss} , Reste v. Gra _{ss}
1200	9 d	xxx	L i.Sp.+Geh+An+Pwo+fat _{ss} , Reste v. Gra _{ss}
1170	21 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss}
1150	24 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss} , Sp. v. Wo
1140	23 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Wo+fat _{ss}
800/1kbar	14 d	gl	Gra _{ss}

Zusammensetzung: Grossular₇₀Titanandradit₃₀

1275	15 min	gl	L
1270	20 min	xxx	L+Geh
1245	45 min	gl	L+Geh
1240	2 h	gl	L+Geh+Pv
1235	1 d	gl	L+Geh+fat _{ss}

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs. material	Reaktionsprodukte
1230	2 h	gl	L+Geh+fat _{ss}
1213	8 d	xxx	L+Gra _{ss} +Geh+fat _{ss}
1205	1 h	xxx	L+Gra _{ss} +Geh+fat _{ss} +Pwo
1200	4 d	xxx	L i.Sp.+Gra _{ss} +Geh+fat _{ss} +Pwo Sp.v. An
1192	5 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss}
1150	24 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss} Sp.v. Wo
1140	23 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+
800/1kbar	14 d	gl	Gra _{ss}

Zusammensetzung: Grossular₆₀Titanandradit₄₀

1290	30 min	gl	L
1285	20 min	gl	L+Sp.v. Pv
1280	45 min	gl	L+Pv
1265	45 min	gl	L+Pv
1260	2 h	gl	L+Pv+Sp.v. Geh
1255	45 min	gl	L+Geh+Pv+Sp.v. Gra _{ss}
1250	1 h	xxx	L+Gra _{ss} +Geh+Pv
1240	18 h	xxx	L+Gra _{ss} +Geh+Pv
1235	1 h	gl	L+Gra _{ss} +Geh, kein Pv
1225	1 d	gl	L+Gra _{ss} +Geh
1213	30 min	xxx	L+Gra _{ss} +Geh+fat _{ss}
1205	1 h	xxx	L+Gra _{ss} +Geh+fat _{ss} ,Sp.v.Pwo
1200	2 d	gl	L i.Sp.+Gra _{ss} +Geh+fat _{ss} +Pwo Sp.v. An
1192	5 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss}
1150	35 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss}
1130	23 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Wo+fat _{ss}
800/1kbar	14 d	gl	Gra _{ss}

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
100	10 min	10 g	10 g
150	10 min	10 g	10 g
200	10 min	10 g	10 g
250	10 min	10 g	10 g
300	10 min	10 g	10 g
350	10 min	10 g	10 g
400	10 min	10 g	10 g
450	10 min	10 g	10 g
500	10 min	10 g	10 g
550	10 min	10 g	10 g
600	10 min	10 g	10 g
650	10 min	10 g	10 g
700	10 min	10 g	10 g
750	10 min	10 g	10 g
800	10 min	10 g	10 g
850	10 min	10 g	10 g
900	10 min	10 g	10 g
950	10 min	10 g	10 g
1000	10 min	10 g	10 g

Zusammensetzung: Grossular₅₀Titanandradit₅₀

1335	2 h	gl	L
1330	2 h	gl	L+Pv
1280	45 min	gl	L+Pv
1270	45 min	gl	L+Pv+Sp.v. Gra _{ss}
1260	7 h	gl	L+Gra _{ss} +Pv
1257	1 h	gl	L+Gra _{ss}
1250	3 h	gl	L+Gra _{ss}
1245	2 h	gl	L+Gra _{ss} +Sp.v. Geh
1240	1 d	gl	L+Gra _{ss} +Sp.v. Geh
1225	1 d	gl	L+Gra _{ss} +Geh+Sp.v. fat _{ss}
1210	6 h	gl	L+Gra _{ss} +Geh+Sp.v. fat _{ss} Pwo ?
1200	2 d	gl	L+Gra _{ss} +Geh+Sp.v. fat _{ss} + Sp.v. Pwo
1192	5 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss}
1150	35 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss}
1130	23 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Wo+fat _{ss}
800/1kbar	14 d	gl	Gra _{ss}

Zusammensetzung: Grossular₄₀Titanandradit₆₀

1370	45 min	gl	L
1365	1 h	gl	L+Sp.v.Pv
1360	2 h	gl	L+Pv
1290	30 min	gl	L+Pv
1285	1 h	gl	L+Pv+Sp.v.Gra _{ss}
1280	1 h	gl	L+Pv+Sp.v.Gra _{ss}
1275	6 h	gl	L+Gra _{ss} +Pv
1270	1 d	gl	L+Gra _{ss} +Pv
1265	1 h	gl	L+Gra _{ss} , kein Pv
1240	2 h	xxx	L+Gra _{ss}
1235	4 h	gl	L+Gra _{ss} +Geh

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
1230	2 h	xxx	L+Gra _{ss} +Geh
1225	1 d	gl	L+Gra _{ss} +Geh
1210	6 h	gl	L+Gra _{ss} +Geh+Sp.v.fat _{ss}
1200	1 d	gl	L i.Sp.+Gra _{ss} +Geh+fat _{ss} +Pwo
1190	3 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss}
1150	35 d	gl	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss}
1130	23 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Wo+fat _{ss}
1100	63 d	gl	Gra _{ss} , Sp.v. Geh, Wo?
800/1kbar	14 d	gl	Gra _{ss}

Zusammensetzung: Grossular₃₀Titanandradit₇₀

1400	30 min	xxx	L
1390	2 h	gl	L,Pv?
1380	30 min	gl	L+Pv
1295	45 min	gl	L+Pv
1290	1 h	gl	L+Pv+Sp.v.Gra _{ss}
1285	1 h	gl	L+Gra _{ss} +Pv
1280	45 min	gl	L+Gra _{ss} +Pv
1275	1 h	gl	L+Gra _{ss} +Sp.v. Pv
1270	45 min	gl	L+Gra _{ss}
1230	1 d	xxx	L+Gra _{ss}
1225	5 d	gl	L+Gra _{ss} +Geh
1200	4 d	gl	L+Gra _{ss} +Geh+Sp.v. fat _{ss} + Sp.v. Pwo
1190	3 d	xxx	Gra _{ss} +An+Geh+Pwo+fat _{ss}
1150	21 d	gl	Gra _{ss} , Sp.v. Geh, Pwo
1100	62 d	xxx	Gra _{ss}
800/1kbar	14 d	gl	Gra _{ss}

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
------------------	-------	-----------------------	-------------------

Zusammensetzung: Grossular₂₀Titanandradit₈₀

1400	1 h	xxx	L+Pv
1310			L+Pv
1300			L+Gra _{ss} +Pv
1285	1 h	gl	L+Gra _{ss} +Pv
1280	1 h	gl	L+Gra _{ss}
1250	14 d	gl	L+Gra _{ss}
1225	28 d	gl	Gra _{ss}
800/1kbar	14 d	gl	Gra _{ss}

Zusammensetzung: Grossular₁₀Titanandradit₉₀

1400	1 h	xxx	L+Pv
1310	2 h	xxx	L+Pv
1305	1 h	xxx	L+Gra _{ss} +Pv
1295	1 h	xxx	L+Gra _{ss} +Pv
1290	1 h	xxx	L+Gra _{ss} +Sp.v.Pv
1280	12 d	gl	L+Gra _{ss}
1250	28 d	gl	Gra _{ss}

Zusammensetzung: Grossular₀₅Titanandradit₉₅

1400	30 min	gl	L+Pv
1315	1 h	gl	L+Pv
1310	1 h	gl	L+Pv+Sp.v.Gra _{ss}
1 05	1 h	gl	L+Gra _{ss} +Pv
1295	1 h	gl	L+Gra _{ss} +Pv
1280	4 d	gl	L 1.Sp.+Gra _{ss}
1260	5 d	gl	Gra _{ss}

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
------------------	-------	-----------------------	-------------------

Zusammensetzung: Gro₄₅Andr₂₅Ti-Andr₃₀

1150	26 d	gl	Gra _{ss} +Geh+Pwo+fat _{ss}
------	------	----	--

800/1kbar	10 d	gl	Gra _{ss}
-----------	------	----	-------------------

Zusammensetzung: Gro₃₀Andr₂₅Ti-Andr₄₅

1150	26 d	gl	Gra _{ss} +Geh+Pwo+fat _{ss}
------	------	----	--

1100	49 d	gl	Gra _{ss}
------	------	----	-------------------

Zusammensetzung: Gro₂₄Andr₁₀Ti-Andr₆₆

1200	3 d	Gl	L i, Sp.+Gra _{ss} +Geh+fat _{ss}
------	-----	----	---

1150	22 d	gl	Gra _{ss}
------	------	----	-------------------

Zusammensetzung: Gro₉Andr₈₁Ti-Andr₁₀

1150	8 d	xxx	Gra _{ss}
------	-----	-----	-------------------

Zusammensetzung: Gro₁₈Andr₇₂Ti-Andr₁₀

1150	8 d	xxx	Gra _{sss}
------	-----	-----	--------------------

Zusammensetzung: Gro₂₇Andr₆₃Ti-Andr₁₀

1050	30 d	gl	Gra _{ss} +Sp.v.Geh+Wo+fat _{ss}
------	------	----	--

Zusammensetzung: Gro₃₆Andr₅₄Ti-Andr₁₀

1050	37 d	gl	Gra _{ss} +Sp.v.An+Geh+Wo
------	------	----	-----------------------------------

Temperatur °C	Dauer	Ausgangs- material	Reaktionsprodukte
Zusammensetzung: Gro ₉₀ Ti-Gro ₅ Ti-Andr ₅			
800/1kbar	19 d	gl	Gra _{ss}
Zusammensetzung: Gro ₆₀ Ti-Gro ₅ Ti-Andr ₃₅			
800/1kbar	19 d	gl	Gra _{ss} , etwas Geh, An
Zusammensetzung: Gro ₆₀ Ti-Gro ₂₀ Ti-Andr ₂₀			
1225	1 d	gl	L+Geh+Pwo+fat _{ss} +Pv
1200	3 d	gl	Geh+Pwo+fat _{ss} +Gra _{ss} +Pv
Zusammensetzung: Gro ₄₀ Ti-Gro ₂₀ Ti-Andr ₄₀			
1250	1 d	gl	L+Gra _{ss} +Geh+Pv+fat _{ss}
1200	3 d	gl	Geh+Pv+fat _{ss} +Pwo+30% ra _{ss}
Zusammensetzung: Gro ₂₀ Ti-Gro ₁₀ Ti-Andr ₇₀			
1150	14 d	gl	Gra _{ss} ≥ 90%, Sp. v. Geh, fat _{ss}

T A B E L L E 8 : Gitterkonstanten von Granatmischkristallen entlang der Konode Grossular - Titanandradit

Zusammensetzung	hergestellt bei (Temperatur in °C)					
	800/1kbar	1050°	1100°	1150°	1200°	1225° 1250° 1280° 1300°
Gro ₉₅ Ti-Andr ₀₅	11,869 ^a					
Gro ₉₀ Ti-Andr ₁₀	11,890 ^a					
Gro ₈₀ Ti-Andr ₂₀	11,931 ^a	12,044 ^b				
Gro ₇₀ Ti-Andr ₃₀	11,967 ^a	12,035 ^b	12,074 ^b	12,115 ^c		
Gro ₆₀ Ti-Andr ₄₀	12,019 ^a	12,038 ^b	12,073 ^b	12,120 ^c	12,134 ^d	12,158 ^e
Gro ₅₀ Ti-Andr ₅₀	12,053 ^a	12,074 ^b	12,106 ^b	12,126 ^c	12,135 ^d	12,160 ^f
Gro ₄₀ Ti-Andr ₆₀	12,099 ^a	12,091 ^a	12,090 ^a	12,123 ^c	12,129 ^d	12,159 ^f 12,202 ^g
Gro ₃₀ Ti-Andr ₇₀	12,130 ^a	12,137 ^a	12,128 ^a	12,136 ^a	12,150 ^d	12,173 ^f 12,196 ^g 12,223 ^h
Gro ₂₀ Ti-Andr ₈₀	12,162 ^a	12,169 ^a	12,170 ^a	12,171 ^a	12,173 ^a	12,181 ^a 12,198 ^g 12,226 ^g
Gro ₁₀ Ti-Andr ₉₀		12,214 ^a	12,213 ^a	12,213 ^a	12,213 ^a	12,214 ^a 12,217 ^a 12,230 ^g
Gro ₀₅ Ti-Andr ₉₅			12,231 ^a	12,234 ^a	12,233 ^a	12,234 ^a 12,240 ^a 12,247 ^g

Phasenassoziationen:

a = Granatmischkristall; b = Gra_{ss}+Ant+Geh+Wo+fat_{ss}; c = Gra_{ss}+Ant+Geh+Pwo+fat_{ss}; d = Gra_{ss}+Geh+fat_{ss}+Pwo+L; e = Gra_{ss}+Geh+fat_{ss}+L; f = Gra_{ss}+Geh+L; g = Gra_{ss}+L; h = Gra_{ss}+Pv+L;

T A B E L L E 9 : Lichtbrechung von Granatmischkristallen entlang der Konode
Grossular - Titanandradit

Zusammensetzung	n, berechnet nach McConnell (1964) ⁺	n, gemessen an Gra _{ss} , synthetisiert bei 800/1kbar verschiedenen Temperaturen
Grossular ₁₀₀	1,731	1,730 ^a
Gro ₉₅ Ti-Andr ₀₅	1,744	1,739 ^a
Gro ₉₀ Ti-Andr ₁₀	1,757	1,748 ^a
Gro ₈₀ Ti-Andr ₂₀	1,784	1,773 ^a
Gro ₇₀ Ti-Andr ₃₀	1,812	1,802 ^a
Gro ₆₀ Ti-Andr ₄₀	1,841	1,838 ^a
Gro ₅₀ Ti-Andr ₅₀	1,872	1,859 ^a
Gro ₄₀ Ti-Andr ₆₀	1,904	1,911 ^a
Gro ₃₀ Ti-Andr ₇₀	1,938	1,938 ^a
Gro ₂₀ Ti-Andr ₈₀	1,974	1,967 ^a
Gro ₁₀ Ti-Andr ₉₀	2,013	1050°C: 1,902 ^a
Gro ₀₅ Ti-Andr ₉₅	2,033	1050°C: 1,944 1100°C: 1,945 ^a
Titanandradit ₁₀₀	2,054 (a ₀ = 12,250 Å)	1150°C: 1,996 ^a 1180°C: 1,996
	2,059 (a ₀ = 12,238 Å)	1200°C: 2,033 ^a
		1200°C: 2,042

⁺ = Refraktivität von Ti⁴⁺ : 7,98 ± 1,31 (Virgo & Huckenholz, 1974)

^a = verwendet für Abb. 5

T A B E L L E 10

Verzeichnis der Granatanalysen (Hauptgemengteile der
aufgeführten magmatischen Gesteine siehe Seite 92.

Pegmatite

1. Foyait-Pegmatit, Ozernaya Varaka, Kola, UdSSR;
Sobolev (1964) Nr. 987. 0,6 % ZrO_2 vernachlässigt.
2. Pegmatoide Schliere in Ijolith, Chik-Intrusion, Tuva,
UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 989.
3. Pegmatit, Afrikanda, Kola, UdSSR; Sobolev (1964)
Nr. 991.
4. Ijolith, Pegmatoid, Kovdor-Massiv, Kola, UdSSR;
Sobolev (1964) Nr. 992.
5. Pegmatit, Afrikanda, Kola, UdSSR; Sobolev (1964)
Nr. 993
6. Pegmatit, Afrikanda, Kola, UdSSR; Sobolev (1964)
Nr. 994.
7. Pegmatoide Schliere, Afrikanda, Kola, UdSSR;
Sobolev (1964) Nr. 1000.
8. Ijolith-Pegmatit, Afrikanda, Kola, UdSSR; Sobolev
(1964) Nr. 1002.
9. Ledmorit-Pegmatit, Ledmor, Schottland; Kranck (1928).
10. Pegmatit m. eisenreichem Wollastonit und Titanaugit,
Camphouse, Ardnamurchan, Schottland; Howie & Wooley
(1968) Nr. 10.

Ijolith-Serie

11. Melteigit, Afrikanda, Kola, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 985.
12. Turjait, Turja, Kola, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 1009.
13. Nephelin-Pyroxen-Fels, Ozeraya Varaka, Kola, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 1013.
14. Turjait, Turja, Kola, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 1015.
15. Jacupirangit, Iron Hill, Gunnison Co., Colorado, USA; Howie & Woolley (1968) Nr. 5.
16. Ijolith, Karbonatit-Komplex, Amba Dongar, Indien; Howie & Woolley (1968) Nr. 6.
17. Karbonatit, Tamazert, Haut Atlas de Midelt, Marokko; Howie & Woolley (1968) Nr. 8.
18. Karbonatit-Komplex, Magnet Cove, Arkansas, USA; Howie & Woolley, (1968) Nr. 11.
19. Ijolith, Napak, Uganda; King (1949).
20. Ijolith, Iron Hill, Gunnison Co., Colorado, USA; Larsen & Jenks (1942), FeO korrigiert.
21. Ijolith, Magnet Cove, Arkansas, USA; Erickson & Blade (1963).
22. Ijolith, Green River, Henderson Co., North Carolina, USA; Genth (1890).
23. Ijolith, Magnet Cove, Arkansas, USA; Gossner & Reindl (1934).

24. Ijolith, Kuusamo, Finnland; Zedlitz (1935), FeO korrigiert.
25. Ijolith, Magnet Cove, Arkansas, USA; Zedlitz (1935).

Marmore, Skarne und Kalksilikate

26. Infiltr. Skarn, Jakutien, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 729.
27. Infiltr. Skarn, Jakutien, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 730.
28. Infiltr. Skarn, Jakutien, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 731.
29. Infiltr. Skarn, Jakutien, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 733.
30. Skarn, Leangar, Zentralteil, Mittelasien, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 734.
31. Skarn, Pik Kostaboni, Ostpyrenäen, Sobolev (1964) Nr. 736.
32. Infiltr. Skarn, Jakutien, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 738.
33. Skarn, Susingen, Mittelasien, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 742.
34. Skarn, Gora Ashnadir, Süd-Armenien, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 743.
35. Skarn, Krasnoyarsk-Land, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 755.
36. Skarn, Angaro-Ilimsk, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 756.
37. Skarn, Bludov, CSSR; Sobolev (1964) Nr. 761.
38. Infiltr. Skarn, Jakutien, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 764.

39. Infiltr. Skarn, Jakutien, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 765.
40. Skarn, Krasnoyarsk, Angaro - Ilimsk, UdSSR;
Sobolev (1964) Nr. 771.
41. Skarn, Klodzko, Polen; Sobolev (1964) Nr. 983.
42. Skarn, Gulin-Intrusion, Jakutien, UdSSR; Sobolev
(1964) Nr. 1005.
43. Skarn, Milendella, Süd-Australien; White (1959).
44. Metamorpher Kalkstein, Liconi, Val d'Aosta, Italien;
Sanero (1935).
45. Skarn, Dirbat Well, Sudan; Howie & Woolley (1968) Nr. 9.
46. Skarn, Kontaktformation zu Syenit, Margola, Predazzo,
Italien; Piners (1894).
47. Skarn, Pookamoonshine, Adirondack-Gebirge, USA;
Buddington (1950).
48. Kalklage in Anorthosit, Pookamoonshine. Adirondack-
Gebirge, USA; Buddington (1950).

Ultrabasite

49. Serpentinisierter Dunit (Rodingit), Hunting Hill,
Montgomery Co., USA; Larrabee (1969).
50. wie 49.
51. Serpentinsschiefer, Pfitschtal, Italien; Piners (1894).

52. Serpentininit, nahe Dallas Gem Mine, San Benito Co., Kalifornien, USA; Howie & Woolley (1968) Nr. 7.
53. Serpentininit, Cogne, Val d'Aosta, Italien; Sanero (1935).
54. Serpentinisierter Peridotit, Mittelatlantischer Rücken; Switzer et al. (1970). FeO korrigiert

Alkali-Syenite

55. Nephelin-Syenit, Alnö, Schweden; Högbom (1895).
56. Foyait, Magnet Cove, Arkansas, USA; Koenig (1886), FeO korrigiert.
57. Nephelin-Syenit, Loch Borolan, Schottland; Howie & Woolley (1968) Nr. 4.
58. Nephelin Syenit, Oberwiesenthal, Erzgebirge; Sobolev (1968) Nr. 984, FeO korrigiert.
59. Nephelin-Syenit, Botogol, Ost-Sayan, UdSSR; Sobolev (1964) Nr. 1027.
60. Nephelin-Syenit, Itapirapua, Brasilien; Gomes (1969), Nr. A : Rand.
61. wie 60., Nr. A: Kern.
62. wie 60., Nr. B: Rand.
63. wie 60., Nr. B: Kern.
64. wie 60., Nr. C: Rand.

65. wie 60., Nr. C: Kern.
66. wie 60., Nr. D: Rand.
67. wie 60., Nr. D: Kern.
68. Nephelin-Syenit, Franklin Furnace, New Jersey, USA;
Milton & Davidson (1950).
69. Cancrinit-Syenit, Laacher See; Uhlig (1910).

Phonolithe

70. Phonolith, Oberbergen, Kaiserstuhl; Kunitz (1936).
71. Phonolith, Oberrotweil, Kaiserstuhl; Zedlitz (1933).
72. Phonolith, Oberbergen, Kaiserstuhl; Knop (1877),
FeO korrigiert.
73. Phonolith, Frascati, Albaner Berge, Italien;
Knop (1877).
74. Phonolith, Oberrotweil, Kaiserstuhl; Analysator:
Frisch (1971), unveröffentlicht; Analyse enthält
0,4 % ZrO_2 ; FeO_{ges} naßchemisch, Fe_2O_3 korrigiert.
75. Phonolithtuff, Frascati, Albaner Berge, Italien;
Frisch (1971), unveröffentlichte Analyse;
 FeO_{ges} naßchemisch, Fe_2O_3 korrigiert, Rand
76. wie 75., Kern
77. Phonolithtuff, Frascati, Albaner Berge, Italien;
Kunitz (1936).

- 78. Phonolithtuff, Frascati, Albaner Berge, Italien;
Gossner (1931).
- 79. Leucitporphyr, Perleskopf, Rheinland; Uhlig (1910).
- 80. Italit, Villa Senni, Grotta Ferrata, Albaner Berge,
Italien; Washington (1920).

Titanhaltige Grandite aus selteneren Paragenesen und
Analysen ohne Angabe der Paragenese

- 81. Granatit (Quarz, Granat, Chlorit), Val d'Ala,
Italien; Sobolev (1964) Nr. 757.
- 82. Chloritschiefer, Zermatt, Schweiz; Piners (1894).
- 83. Granat-Vesuvian-Chlorit-Gestein, Monte Rosso di Verra,
Italien; Carpanese (1932).
- 84. Melanit-Nephelinit-Agglomerat, Rusinga Island, Kenia;
Howie & Woolley (1968) Nr. 12.
- 85. Anorthit-Klinozoisit-Korund-Granat-Gneis, Sittampundi,
Komplex, Madras, Indien; Subramanian (1956).
- 86. Kunitz (1936) Tabelle 1, Nr. 1.
- 87. Eskola (1961).
- 88. Coleman (1957).
- 89. Clark (1957).

Die aufgeführten magmatischen Gesteine enthalten nach Tröger (1935) folgende Hauptgemengteile:

Foyait (Nr. 414)	Kalifeldspat, Nephelin $\pm$ Hauyn, Ägirinaugit, $\pm$ Lepido- melan
Ijolith (Nr. 607 + 608)	Nephelin, Ägirinaugit, $\pm$ Lepidomelan, $\pm$ Apatit
Italit (Nr. 627)	Leuzit, Ägirinaugit, Hauyn $\pm$ Nephelin
Jacupirangit (Nr. 687)	Titanaugit + grüner Augit, Titanomagnetit, Nephelin, Apatit
Ledmorit (Nr. 486)	Kalifeldspat, Ägirinaugit, Nephelin, Melanit, Biotit, Apatit
Leuzitporphyr (Nr. 904)	Alkalifeldspat, Leuzit, Ägirin
Melteigit (Nr. 609)	Ägirindiopsid, Nephelin, Biotit, Cancrinit, Calcit, Melanit
Nephelin-Syenit (Nr. 413 - 423)	Nephelin, $\pm$ Kalifeldspat, $\pm$ Plagioklas, $\pm$ Ägirin, $\pm$ Biotit
Phonolith (Nr. 465)	Alkalifeldspat, Nephelin, Ägirin- diopsid, Sodalith $\pm$ Hauyn
Turjait (Nr. 659)	Melilith, Biotit, Nephelin Magnetit, Perowskit, Melanit, Calcit, Apatit

XII. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- Agamawi, Y.M., and J. White, The system $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$,
Trans. Brit. Ceram. Soc., 52, 293 - 325, 1951 - 1952.
- Agamawi, Y.M., and J. White, The quaternary system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, Part II. The ternary System calcium metasilicate - sphene - silica; Part III. The quaternary system calcium metasilicate - anorthite - sphene - silica, Trans. Brit. Ceram. Soc., 53, 1 - 38, 1954.
- ASTM-Kartei, Powder Diffraction File, Amer. Soc. f. Testing Materials
- Boetcher, A.L., The system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ at high pressures and temperatures, J. Petrol., 11, 337 - 379, 1970.
- Brauns, R., Die Mineralien der Niederrheinischen Vulkangebiete, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 225 S., 1922.
- Buddington, A.F., Composition and genesis of pyroxene and garnet related to Adirondack anorthosite and anorthosite-marble contact zones, Amer. Miner., 35, 659 - 670, 1950.
- Carpanese, T., Granato, vesuviana, ilmenite e titanite del Monte Rosso di Varra (gruppo del Monte Rosa), Real Acad. Lincei Atti, Cl. Sci. Fis. mat. nat., ser. 6, 15 591 - 595 und 694 - 699, 1932.
- Clark, S.P., Jr., Absorption spectra of some silicates in the visible and near infrared, Amer. Miner., 42, 732 - 742, 1957.

- Coleman, R.G., Doctoral Dissertation, Stanford University, 166 pp., 1957.
- Deer, W.A., Howie, R.A., and J. Zussman, Rock forming minerals, vol. 1: Ortho- and ringsilicates, Longmans, London, 333 pp., 1962.
- DeVries, R., Roy, R., and E.F. Osborn, Phase equilibria in the system $\text{CaO} - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$, J. Amer. Ceram. Soc., 158 - 171, 1955.
- Erickson, R.L., and L.V. Blade, Geochemistry and petrology of the alkalic igneous complex at Magnet Cove, U.S. Geol. Survey Prof. Paper 425, 95 pp., 1963.
- Eskola, P., Univ. Helsingfors, Översikt. Finska vetenskaps Soc. Förh., 63 A, no 1, 99 S., 1961.
- Espinosa, G.P., A crystal chemical study of titanium and chromium substituted yttrium iron and gallium garnets, Inorganic Chemistry, 3, 848 - 850, 1964.
- Flint, E.P., McMurdie, H.F., and L.S. Wells, Hydrothermal and X-ray studies of the garnet - hydrogarnet series and the relationship of the series to hydration products of Portland cement, J. Res. Nat. Bur. Std. (U.S.), 26, 13 - 33, 1941.
- Geller, S., Crystal chemistry of the garnets, Zeitschr. Kristallographie, 125, 1 - 47, 1967
- Genth, F.A., Contribution to mineralogy, Amer. J. Sci., 40, 114 - 120, 1890.
- Glasser, F.P., and E.F. Osborn, Phase equilibrium studies in the system $\text{CaO} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, J. Amer. Ceram. Soc., 41, 358 - 367, 1958.

- Gold, D.P., The minerals of the Oka carbonatite and alkaline complex, Oka, Quebec, Mineralog. Soc. India, IMA vol., 109 - 125, 1966.
- Gomes, C.D.B., Electron microprobe analysis of zoned melanites, Amer. Miner., 54, 1654 - 1661, 1969.
- Gomes, C.D.B., Moro, S.L., and C.V. Dutra, Pyroxenes from the alkaline rocks of Itapirapua, Sao Paulo, Brazil, Amer. Miner., 55, 224 - 230, 1970
- Gossner, B., Über die chemische Zusammensetzung in der Granatgruppe, N. Jb. Mineral., Festband Brauns, 64, 225-233, 1931.
- Gossner, B., und E.Reindl, Über die chemische Zusammensetzung titanhaltiger Silicate, insbesondere von Astrophyllit, Zentralbl. Mineralogie, Geologie und Paläontologie, Abt. A, 161 - 167, 19 4
- Hackmann, V., Neue Mitteilungen über das Ijolithmassiv in Kuusamo, Comm. géol. Finlande Bull., 11, 1 -45, 1900.
- Hays, J.F., Lime - alumina - silica, Carnegie Inst. Washington Year Book, 65, 234 - 239, 1967.
- Howie, R.A., and A.R. Woolley, The role of titanium and the effect of TiO_2 on the cell-size, refractive index, and specific gravity in the andradite-melanite-schorlomite series, Min. Mag., 36, 775 - 790, 1968.
- Huckenholz, H.G., Synthesis and stability of Ti-andradite, Amer. J. Sci., Schairer vol., 267-A, 209 - 232, 1969.
- Huckenholz, H.G., Hölzl, E., and W. Lindhuber, Grossularite, its solidus and liquidus relations in the $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ system up to 10 kbar, N. Jb. Miner., Abh., in press.

- Huckenholz, H.G., and D. Knittel, Stability of grossularite-uvarovite solid solutions at low pressure, Contr. Mineral. Petrol., 49, 211 - 232, 1975.
- Huckenholz, H.G., and D. Knittel, Stability of andradite-uvarovite solid solutions, N. Jb. Miner., Abh., in press.
- Huckenholz, H.G., Lindhuber, W., and J. Springer, The join $\text{CaSiO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ of the $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ quaternary system and its bearing on the formation of granditic garnets and fassaitic pyroxenes, N. Jb. Miner., Abh., 121, 160 - 207, 1974
- Huckenholz, H.G., and H.S. Yoder, Jr., The gehlenite - H_2O and wollastonite - H_2O systems, Carnegie Inst. Washington Year Book,
- Ito, J., and C. Frondel, Synthetic zirconium and titanium garnets, Amer. Miner., 52, 773 - 781, 1967.
- Iwasé, K., and U. Nisioka. The equilibrium diagram of the ternary system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, Science Repts. Tohoku Univ., ser. 1, Honda Anniv. vol., 444 - 452, 1936.
- King, B., The Napak area of southern Karamoja, Uganda, Uganda Geol. Survey Mem., 5, 57 pp., 1949.
- King, B., Petrogenesis of the alkaline igneous rock suites of the volcanic and intrusive centres of Eastern Uganda, J. Petrology, 6, 67 - 100, 1965.
- Knop, A., Über den Schorlomit vom Kaiserstuhl, Zeitschr. Kristallographie Mineralogie
- König, G.A., Über den Schorlomit, eine Varität des Melanits, Natl. Acad. Sci., 268, 1886

- Kranck, E.H., On turjaite and the ijolite stem of Turja, Kola, Fennia, 51, 104 pp., 1928
- Kunitz, W., Die Rolle des Titans und Zirkoniums in den gesteinsbildenden Silikaten, N. Jb. Miner., 70-A, 385 - 466, 1936
- Kushiro, I., Si - Al relations in clinopyroxenes from igneous rocks, Amer. J. Sci., 258, 548 - 554, 1960.
- Larrabee, D.M., Serpentine and rodingite in the Hunting Hill quarry, Montgomery County, Bull. U.S. Geol. Surv., 1283, 34 pp., 1969.
- Larsen, E.S., and W.F., Jenks, Alkalic rocks of Iron Hill, Gunnison County, Colorado, U. S. Geol. Survey Prof. Paper, 197-A, 64 pp., 1942.
- Lindhuber, W., Der Schnitt Andradit - Grossular im $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ System bei 1 atm Gesamtdruck, Diplomarbeit, Min. Petr. Inst. Univ. München, 26 S., 1971.
- Luth, W.C., and O.F. Tuttle, Externally heated cold seal pressure vessels for use to 10 000 bars and 750°C , Amer. Mineral., 49, 1321 - 1330, 1963.
- McConnell, D., Refrignence of garnets and hydrogarnets, Canad. Min., 8, 11 - 22, 1964.
- Meyer, H.O.A., and F.R. Boyd, Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds, Geochimica et Cosmochimica Acta, 36, 1255 - 1273, 1972.
- Millhollen, G.L., Melting of nepheline-syenite with H_2O and $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, and the effect of dilution of the aqueous phase on the beginning of melting, Amer. J. Sci., 270, 244 - 254, 1971.

- Milton, C., and N. Davidson, An occurrence of natrolite, andradite and allanite in the Franklin Furnace quadrangle, New Jersey, Amer. Miner., 35, 500- 507, 1950.
- Muan, A., The stability of the phase $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, Amer. J. Sci., 256, 413 - 422, 1958.
- Newton, R.C., some calc-silicate equilibrium relations, Amer. J. Sci., 264, 204 - 222, 1966.
- Novak, G.A., and G.V. Gibbs, The crystal chemistry of the silicate garnets, Amer. Miner., 56, 791 - 825, 1971.
- Nurse, R.W., and H.G. Midgley, Studies on the melilite solid solutions, J. Iron Steel Inst. London, 174, 124 - 131, 1953.
- Osborn, E.F., and A. Muan, Phase equilibrium diagrams of oxide systems, Plate 1, The system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 1960.
- Piners, M., Über Topazolith und Melanit, Zeitschr. Kristallographie Mineralogie, 22, 479 - 496, 1894.
- Rankin, G.A., and F.E. Wright, The ternary system $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, Amer. J. Sci., 39, 1 - 79, 1915.
- Rickwood, P.C., On recasting analyses of garnet into end-members, Contr. Mineral. Petrology, 18, 175-198, 1968.
- Roy, D.M., and R. Roy, System $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, VI, The grossularite - $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ join, Geol. Soc. Amer. Bull., 68, 1788 - 1789, 1957.
- Ruxton, B.P., The major rock group of the northern Red Sea Hills, Sudan, Geol. Mag., 93, 314 - 330, 1956.
- Sanero, E., Sopra due granati delle miniere di Cogne in Val d'Aosta, Periodico Min. Roma, 6, 213 - 220, 1935.

- Schairer, J.F., Phase equilibria with particular reference to silicate systems, in "Physicochemical measurements at high temperatures", Butterworths, London, 117-134, 1959.
- Shannon, R.D., and C.T. Prewitt, Effective ionic radii in oxides and fluorides, Acta Crystallogr., B25, 925-946, 1969.
- Skinner, B.J., Physical properties of end-members of the garnet group, Amer. Mineral., 50, 428 - 436, 1956.
- Smith, T.H., The occurrence of garnet at Bowling Alley Point, near Nundle, New South Wales, Rec. Australian Mus., 24, 101 - 112, 1923.
- Sobolev, N.Y., Paragenetic types of garnets, Akad. Nauk. UdSSR, 218 S. (in Russisch).
- Subramanian, A.P., Mineralogy and petrology of the Sittampundi complex, Salem district, Madras State, India,
- Switzer, G., Melson, W.G., and G. Thompson, Garnet from the Midatlantic ridge near 43° N. latitude, Geol. Soc. Amer. Bull., 81, 895 - 898, 1970.
- Tilley, C.E., Yoder, H.S., Jr., and F.J. Schairer, Melting relations of volcanic tholeiite and alkalirock series, Carnegie Inst. Year Book, 64, 69 - 82, 1965.
- Tröger, W.E., Spezielle Petrographie der Eruptivgesteine. Ein Nomenklatur-Kompndium., Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 360 S., 1935.
- Tröger, W.E., Die Granatgruppe: Beziehungen zwischen Mineralchemismus und Gesteinsart., N. Jb. Mineral., Abh., 93, 1 - 44, 1959.
- Tuttle, O.F., Two pressure vessels for silicate - water studies, Geol. Soc. Amer. Bull., 60, 1727 - 1729, 1949.

- Uhlig, J., Beitrag zur Kenntnis der Granaten in vulkanischen Gesteinen und Auswürflingen des Niederrheins, Verh. nat. Ver. Bonn, 67, 307 - 404, 1911.
- Virgo, D., and H.G., Huckenholz, Physical properties of synthetic titanium-bearing grandite garnets, Carnegie Inst. Year Book, 73, 426 - 436, 1974.
- Washington, H.S., Italite, a new leucite rock, Amer. J. Sci., 50, 33 - 47, 1920.
- Weiss, R., et D. Grandjean, Structure de l'aluminate tricalcique hydraté, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Acta cryst., 17, 1329 - 1330, 1964.
- White, A.J.R., Scapolite-bearing marbles and calc-silicate rocks from Tungkillo and Milendella, South Australia, Geol. Mag., 96, 285 - 306, 1959.
- Winchell, H., The composition and physical properties of garnet, Amer. Mineral., 43, 595 - 600, 1958.
- Yagi, K., and K. Onuma, An experimental study on the role of titanium in alkalic basalts in light on the system diopside - akermanite - nephelin - $\text{CaTiAl}_2\text{O}_6$, Amer. J. Sci., 267-A, 509 - 549, 1969.
- Yoder, H.S., Jr., Stability relations of grossularite, Journ. Geol., 58, 221 - 253, 1950.
- Yoder, H.S., Jr., Grossularite, Carnegie Inst. Washington Year Book, 53, 121, 1958.
- Zedlitz, O., Über titanreichen Kalkeisengranat, Centralbl. Mineralogie, Geologie, Paläontologie, Abt. A, 225-239, 1933.
- Zedlitz, O., Über titanhaltige Kalkeisengranate, II: Zentralbl. Mineralogie, Geologie, Paläontologie, Abt. A, 68 - 78, 1935.

XII. a . Nachtrag zum Literaturverzeichnis

- Dowty, E., Crystal chemistry of titanian and zirconian garnet: I. Review and spectral studies, Amer. Miner., 56, 1983 - 2009, 1971.
- Galakhov, F. Ya., Izvest. Akad. Nauk UdSSR., Otdel. Khim. Nauk, 533, 1958.
- Huckenholz, H.G., The grossularite relations in the CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O system: a reinvestigation up to 10 kbar, Carnegie Inst. Year Book, 73, 411-426, 1974.
- Manning, P.G., The optical absorption spectra of some andradites and the identification of the ${}^6A_1 \rightarrow {}^4A_1$ ${}^4E(G)$ transition in octahedrally bonded Fe³⁺, Canadian Jour. Earth Sci., 4, 1039 - 1047, 1967.
- Schairer, J.F., Results of quenching experiments on five joins, J. Amer. Cer. Soc., 25, 241 - 274, 1942.

D A N K S A G U N G

Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. G. Huckenholz schulde ich besonderen Dank. Er regte die Arbeit an und stellte in großzügiger Weise Material seiner Untersuchungen zur Verfügung.

Allen Kollegen im Institut, insbesondere den Herren H. Leistner, W. Lindhuber, Dr. Masch und Dr. Ott, bin ich für ihre Hinweise zu Dank verpflichtet.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft förderte die Arbeit finanziell.

L E B E N S L A U F

Name	Eckart Wolfgang Hölzl
Geboren am	13. Januar 1945
in	Stettin
Eltern	Max Hölzl, Baudirektor Irmgard Hölzl, geb. Böttcher
Schulen	Volksschule in Hohenpeißenberg von 1951 bis 1955 Humanistisches Gymnasium in Weilheim von 1955 bis 1964
Wehrdienst	1964 bis 1966
Studium	seit WS 1966/67 an der Universität München Vordiplom 1969 Diplom 1971 seit 1972 Durchführung der Promotion
Heirat	Edith Hölzl, geb. Harst Mai 1975

